ÉTUDES

SUR

LES AFFINITÉS CHIMIQUES



par

C. M. GULDBERG,
Professeur de mathématiques appliquées à l'Ecole Royale d'artillerie et de génie de Norvége.

et

P. WAAGE,
Professeur de chimie et directeur du laboratoire de chimie à l'Université Royale de Norvége

[illegible] 18[illegible].

CHRISTIANIA.

Imprimerie de Brøgger & Christie.

1867.

Première partie.

Théorie des affinités.

§ 1.

La première théorie complète de l'affinité chimique a été développée par le chimiste suédois *Bergman* en 1775. Déjà à cette époque le mot „affinité" avait perdu son sens primitif et l'on regardait, de même qu'à présent, l'affinité comme la force qui produit la combinaison des corps chimiquement hétérogènes et qui les retient dans cette combinaison. *Bergman* remplace toujours „affinité" par le mot *attraction.*

Voici un exposé succinct de la théorie de *Bergman:*

Tous les corps exercent de l'attraction l'un sur l'autre; la grandeur de cette attraction peut s'exprimer par un nombre déterminé. Les corps différents ont des attractions différentes pour le même corps. Si le corps A a une attraction plus grande pour le corps B que pour le corps C, le corps B chassera C de sa combinaison avec A, ou

$$AC + B = AB + C.$$

C'est en se fondant sur cette dernière hypothèse que *Bergman* a exposé ses *tableaux d'affinité.*

D'après la théorie de *Bergman* on voit que l'insolubilité, la volatilité et la quantité des corps n'ont aucune influence sur la réaction chimique. Dans les années 1801 à 1803, l'éminent chimiste français *Berthollet* développa une théorie de l'affinité en sens contraire de celle de *Bergman.* D'après *Berthollet, tous les corps ont de l'affinité l'un pour l'autre; la grandeur de l'affinité est différente pour les corps divers et dépend essentiellement de la cohésion* (l'insolubilité) et de la *volatilité* (l'élasticité des gaz); *les corps ne réagissent l'un sur l'autre que quand leurs particules les plus petites sont en contact intime* (p. ex. en dissolution): *l'action chimique d'un corps sur un autre corps dépend des affinités et des quantités des deux corps; un corps se soustrait à l'action chimique toutes les fois qu'il se précipite en état insoluble ou qu'il prend la forme gazeuse.*

Posons trois corps A, B et C, dont A a de l'affinité pour B et pour C; alors, d'après la théorie de *Berthollet,* le corps A doit se diviser entre *B* et *C*, et l'on a en même temps les quatre corps AB, AC, B et C.

Cette divison de A entre B et C a lieu en proportion des affinités et des masses des corps.

Nous ne savons pas si *Berthollet* a exposé une loi mathématique sur l'influence des masses. On trouvera sans doute dans les traités de chimie l'hypothèse que le partage est proportionnel aux masses de B et de C et à la grandeur de leurs affinités. Mais nous n'avons pas trouvé cette loi dans les ouvrages de *Berthollet* que nous avons eus sous les yeux; nous pourrons au contraire citer le passage suivant[1] de Berthollet, qui semble tout opposé à la loi sus-mentionnée:

[1] Annales de chimie, p. 153. An IX.

elles dépendent des circonstances où la réaction s'opère. L'expérience l'affirme et l'hypothese citée l'exige: car si les circonstances peuvent changer les resultats de la réaction, elles produisent nécessairement en même temps des changements dans les chaleurs dégagées.

Des études ultérieures de cette branche de la chimie donneront sans doute des aperçus nouveaux sur les forces chimiques; mais il y aura cependant toujours une grande classe de réactions qu'on ne pourra jamais aborder par l'aide de la chaleur, à savoir: les réactions pendant lesquelles la chaleur dégagée est zéro. C'est ce qui a lieu pour la plupart des réactions qui seront traitées dans ce mémoire et dont le type peut être représenté par la réaction entre *le carbonate de potasse* et *le sulfate de baryte.* Pendant que le carbonate de potasse et le sulfate de baryte se décomposent en formant le sulfate de potasse et le carbonate de baryte, on trouvera, dans les mêmes conditions (à la même température et avec la même quantité d'eau), que le sulfate de potasse et le carbonate de baryte se décomposent en sulfate de baryte et en carbonate de potasse. Dans ce cas, les chaleurs dégagées sont nécessairement égales à zéro et la marche de la réaction n'est plus du ressort de la théorie chimique de la chaleur.

§ 4.

Dans la chimie, comme dans la mécanique, il faut étudier les forces par leurs effets. Il *semble* cependant qu'il y ait une grande différence entre les attractions mécaniques et les attractions chimiques. Comme disent les anciens, l'attraction chimique est „*electiva*": les attractions chimiques ne produisent aucune accumulation des atomes, mais elles produisent une disposition déterminée de ces atomes. *Un groupe d'atomes* se présente comme un *atome simple*, mais ses qualités sont généralement différentes des qualités de ses éléments constituants. Les attractions chimiques ne s'exercent qu'à des distances très petites. Si la distance s'agrandit, leur action cesse. Une sphère décrite avec un rayon égal à la distance en dehors de laquelle leur action est insensible, se nomme la *sphère d'attraction* ou la *sphère d'action.* La grandeur absolue de cette sphère ne peut pas être déterminée: heureusement il suffit de connaître sa grandeur relative et l'on peut choisir un volume arbitraire, par exemple un centimètre cube. Les quantités d'un corps qui se trouvent dans 1^{cc} du volume total se nomment *la masse active* du corps.

La chaleur peut être regardée comme une force qui agit en sens contraire de l'attraction chimique. L'action de la chaleur se manifeste dans la chimie de la même manière que dans la physique: elle tend à séparer les atomes et par conséquent elle tend à décomposer tous les groupes d'atomes. L'affinité entre deux corps varie avec la température et d'une manière différente pour les corps divers. Il en résulte qu'une augmentation de la chaleur peut donner naissance à des combinaisons nouvelles entre les atomes des corps. Il est bien probable que tous les corps seront décomposés dans leurs éléments simples par une température assez élevée.

Les réactions chimiques se divisent en deux groupes fondamentaux:

1) *Addition et division.*

2) *Substitution.*

L'addition est l'action la plus simple du point de vue théorique. Deux atomes ou deux groupes d'atomes s'unissent en un groupe nouveau; à ce dernier groupe peut s'ajouter un troisième et ainsi de suite. Il peut donc naitre des combinaisons qui contiennent un *grand* nombre d'atomes. C'est pourquoi on a distingué entre deux espèces de combinaisons chimiques, à savoir: des *combinaisons en proportions définies et des combinaisons en proportions indéfinies.* En outre, on a supposé que les dernières étaient d'une espèce essentiellement différente de celle des premières. Il nous semble que la différence entre les combinaisons chimiques proprement dites (combinaisons cristallisées et composées en proportions définies) et les combinaisons entre deux corps en proportions quelconques dans de certaines limites, disparait de plus en plus par la découverte de corps cristallisés d'une composition beaucoup plus compliquée et variée que les

combinaisons connues jusqu'à présent. Voyez p. ex. les sels silicotungstates de *M. Marignac* et les alcools polyethyléniques. On trouve successivement des combinaisons nouvelles qu'on peut regarder comme des termes intermédiaires entre ces deux espèces de combinaisons chimiques, et elles nous prouvent qu'on ne peut tracer entre elles aucune limite naturelle et bien définie. En considérant les solutions, les chaleurs dégagées par leur naissance, leur point d'ébullition etc., on est porté à regarder la différence comme purement graduelle, et non fondamentale.

Selon nous, l'action entre deux corps qui se combinent en proportions indéfinies est une addition de même nature que l'addition entre l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque; et par conséquent nous regardons les forces qui agissent dans les deux cas comme des forces de même nature.

L'action inverse de l'addition est la *division;* un groupe d'atomes se divise généralement par l'action de *la chaleur* ou par l'action *d'autres atomes* ou par *l'action simultanée* des deux.

L'ammoniaque et l'acide chlorhydrique se combinent en chlorhydrate d'ammoniaque et ce corps se divise de nouveau par l'action de la chaleur. L'oxyde mercurique se divise à une température assez élevée en oxygène et en mercure; cette division est produite par la chaleur et par l'action du mercure sur le mercure et de l'oxygène sur l'oxygène.

Lorsque deux corps A et B se combinent à une température déterminée et que cette combinaison se divise à une température plus élevée, il y aura toujours une température intermédiaire par laquelle la combinaison et la division peuvent avoir lieu simultanément. Il en résulte par conséquent que A et B ne se combinent que partiellement ou que AB ne se décompose que partiellement et on aura en même temps les trois corps A, B et AB. D'après *M. Deville* ce phénomène s'appelle la *dissociation.*

Jusqu'ici on n'a étudié la dissociation que dans les corps gazeux; la dissociation aura sans doute aussi lieu entre les corps en état fluide.

Si un gaz AB se dissocie à une température déterminée, la condition de sa décomposition dépend probablement de la pression et du volume. Supposons que la pression soit constante et qu'on augmente le volume, le corps se décompose de plus en plus. Pour un certain volume V toute la quantité de AB sera décomposée; si l'on commence à comprimer le corps sous la même pression, les deux corps A et B se combinent pour former de nouveau AB. Si le volume est comprimé à une certaine grandeur v. on n'a que la combinaison AB. Entre les deux limites V et v la dissociation a lieu; ces deux valeurs de volume varient avec la température et la pression.

Le second groupe fondamental des réactions chimiques comprend *la substitution.* On distingue entre la substitution *simple* et la *substitution double.* La *substitution simple,* dont la forme générale s'exprime par $AB + C = AC + B$, est produite par l'introduction d'un groupe C au lieu du groupe B dans la combinaison AB. La *substitution double,* qui s'exprime par l'équation $AB + CD = AC + BC$, a lieu, quand deux groupes C et B changent mutuellement de position. La *substitution double* peut être considérée comme une action composée de deux substitutions simples.

La *régénération* des corps primitifs par une *substitution inverse* ou la *substitution rétrograde* peut avoir lieu dans les mêmes conditions que la substitution ou elle peut être produite par le changement de la *température* ou des autres *facteurs.*

Les expériences de M. Regnault (voyez page 3) éclaircissent ce mode d'action. On a

$$MO + H = MO + H \text{ et}$$
$$MO + H = M + HO.$$

A une certaine température ces deux réactions ont lieu simultanément; à une température plus élevée l'une de ces actions se produit seule et à une température plus basse l'autre est la seule possible. Plus tard nous aurons l'occasion de considérer un grand nombre de réactions semblables.

Les actions chimiques qu'on ne peut rapporter à ces deux groupes fondamentaux, doivent être considérées comme une *série composée* de deux ou de plusieurs réactions simples. *Une réaction composée* paraît

quelquefois *simple*, parce qu'on ne trouve que les produits formés à la fin de la réaction. Tous les produits intermédiaires ont disparu; mais généralement les réactions composées se manifestent par la foule et par la diversité de leurs produits.

Dans ce mémoire nous ne traiterons pas les *réactions composées*: nous n'allons donc pas développer les méthodes spéciales pour leur décomposition dans les *actions simples*. La connaissance de la *constitution* des corps étant encore très incomplète, on se trouve souvent dans le doute pour choisir entre les méthodes qui se présentent. En tout cas, on est obligé d'aborder les études sur les réactions composées par une étude complète des *réactions simples*.

§ 5.

Comme on le sait, un groupe d'atomes joue, quant à ses actions et à ses qualités, le rôle d'un atome simple: quand A et B s'unissent par *l'addition*, on est porté à regarder la combinaison AB comme produite par des *attractions* entre A et B. Pour la substitution simple dont la forme est AB + C = AC + B, la formation de AC est principalement produite par les attractions entre A et C; mais il y aura en même temps des attractions entre les autres corps, et la *force* qui produit la formation de AC, est la *résultante* de toutes ces attractions. A une température déterminée on peut regarder cette force comme constante et nous représentons sa grandeur par k, que nous appelons le *coefficient d'affinité* pour cette réaction.

De même, pour la *substitution double* (AB + CD = AC + BD), la *force* qui produit la formation des corps nouveaux, est une fonction de toutes les attractions entre les corps A, B, C, D, AB, CD, AC et BD et cette *force résultante k* est le *coefficient d'affinité* pour la réaction.

La détermination de cette force comme fonction des atomes simples doit être réservée à des études ultérieures; il faut d'abord chercher la grandeur de cette force par des expériences pour un grand nombre de réactions.

Dans la chimie comme dans la mécanique, la méthode la plus naturelle sera de déterminer les *forces* dans leur *état d'équilibre*. C'est-à-dire, on devra étudier les *réactions chimiques dans lesquelles les forces qui produisent des combinaisons nouvelles sont équilibrées par d'autres forces*. C'est ce qui a lieu dans les réactions chimiques où la réaction n'est pas *complète* mais *partielle*, à savoir: dans les réactions où

a) *l'addition et la division* peuvent avoir lieu *simultanément* et où

b) *la substitution et la régénération* peuvent se produire *simultanément*.

Dans ce mémoire nous ne développerons pas la théorie de la dissociation (c'est-à-dire, la théorie de l'équilibre entre *l'addition* et *la division*), parce que les expériences quantitatives nous font défaut. Il n'est pas douteux qu'en déterminant les masses des trois corps A, B et AB, la température, la pression et le volume, on n'obtint des points de vue nouveaux quant à l'affinité et surtout quant à sa grandeur comme fonction de la température. Ainsi nous allons développer la théorie du deuxième groupe des réactions chimiques, c'est-à-dire, celle de la *substitution*.

Supposons que, par une substitution double, deux corps A et B se transforment en deux corps nouveaux A′ et B′ et que A′ et B′ dans les mêmes conditions peuvent se transformer en A et B, alors ni la formation de A′ et B′ ni la régénération des A et B ne seront complètes; à la fin de la réaction on aura toujours les quatre corps A, B, A′ et B′ et la force qui produit la formation de A′ et B′, sera équilibrée par la force qui produit la formation de A et B.

La force qui produit la formation de A′ et B′ s'accroît *proportionnellement* au *coefficient d'affinité* pour la réaction A + B = A′ + B′, mais elle dépend en outre des masses de A et de B. Nous avons déduit de nos expériences que la *force est proportionnelle au produit des masses actives des deux corps A et B*. Désignons les masses actives de A et de B par p et q et le coefficient d'affinité par k, on a la force = k. p. q.

Comme nous l'avons remarqué plusieurs fois, la force kpq ou la force entre A et B n'est pas

la seule force qui agit pendant la réaction. Il y a d'autres forces qui tendent à ralentir ou à accélérer la formation de A' et B'. Cependant, supposons que les autres forces n'existent pas et voyons comment les formules se présenteront en ce cas. Nous croyons que l'étude de cette réaction idéale pendant laquelle on ne regarde que les forces entre A et B et entre A' et B', donnera aux lecteurs une idée claire et nette de notre théorie.

Soient les masses actives de A' et B' égales à p' et q' et le coefficient d'affinité pour la réaction A' + B' = A + B égal à k', on aura la force qui produit la régénération de A et B égale à $k'p'.q'$.

Cette force est en équilibre avec la première force et on a par conséquent

$$kp.q = k'p'.q' \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

En déterminant les masses actives p, q, p' et q' par des expériences, on peut trouver le rapport entre les coefficients d'affinité k et k'. D'un autre côté, ayant trouvé ce rapport $\frac{k'}{k}$, on peut calculer d'avance le résultat de la réaction pour un état initial quelconque des quatre corps.

Désignons par P, Q, P' et Q' les quantités absolues des quatre corps A, B, A' et B' avant que la réaction commence, et soit x le nombre des atomes de A et B qui sont transformés en A' et B', et supposons que le volume total devienne constant pendant l'action et égal à V, on aura

$$p = \frac{P-x}{V},\ q = \frac{Q-x}{V},\ p' = \frac{P'+x}{V},\ q' = \frac{Q'+x}{V}.$$

En introduisant ces valeurs dans l'équation (1) et en multipliant par V^2, on trouvera

$$(P-x)\ (Q-x) = \frac{k'}{k}\ (P'+x).\ (Q'+x) \quad \ldots\ldots \quad (2).$$

Par l'aide de cette équation on détermine facilement la valeur de x.

Quand les deux corps A et A' conservent une masse active constante pendant la réaction et que la valeur de cette masse est égale pour tous les deux, la formule (2) se réduit à

$$Q-x = \frac{k'}{k}\ (Q'+x) \quad \ldots\ldots \quad (3).$$

En cherchant x, on trouvera

$$x = \frac{Q - \frac{k'}{k} Q'}{1 + \frac{k'}{k}} \quad \ldots\ldots \quad (4).$$

C'est ce qui a lieu au moins approximativement, quand A et A' sont des corps solides pendant que B et B' sont liquides. Posons par exemple A = sulfate de baryte, B = carbonate de potasse, A' = carbonate de baryte et B' = sulfate de potasse, on trouvera en posant $\frac{k'}{k} = 4$:

Q	Q'	x observé	x calculé
200	0	$39,_5$	$40,_0$
250	0	$50,_0$	$50,_0$
350	0	$71,_9$	$70,_0$
250	25	$30,_0$	$30,_0$
300	25	$40,_8$	$40,_0$
200	50	$0,_5$ (trace)	$0,_0$

Si nous avons les deux corps A et B qui se transforment en A' et B' et qu'on ajoute en même temps le corps C à la solution et qu'on suppose que A et C puissent se transformer en B et C. on trouvera les équations d'équilibre de la manière suivante. Pour avoir un cas concret, posons A =

sulfate de baryte, B = carbonate de potasse, C = carbonate de soude. A' = carbonate de baryte, B' = sulfate de potasse, C' = sulfate de soude.

Les coefficients d'affinité soient pour A + B k, pour A + C l, pour A' + B' k', pour A' + C' l', pour B + C' m, pour B' + C m' et soient les masses actives de A, B, C, A', B' et C' respectivement égales à p, q, r, p', q' et r', on aura la force qui tend à produire A' égale à kpq + lpr; la force qui tend à produire A = k'p'q' + l'p'r'; la force qui tend à produire B' est égale à kpq + mqr'; la force qui tend à produire B est egale à k'p'q' + m'q'r; la force qui tend à produire C' est égale à lpr + m'q'r et enfin la force qui tend à produire C est égale à l'p'r' + mqr'. Or, les forces qui tendent à produire A et A' se détruisent mutuellement; de même les forces qui tendent à produire B et B' et les forces qui tendent à produire C et C'. Par conséquent on trouvera:

$$\left.\begin{array}{l} kpq + lpr = k'p'q' + l'p'r' \\ kpq + mqr' = k'p'q' + m'q'r \\ lpr + m'q'r = l'p'r' + mqr' \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5).$$

Parmi ces équations il n'y a que deux qui sont indépendantes; la première se trouve en ajoutant la deuxième a la troisième.

On peut établir d'une manière analogue les équations d'équilibre pour un système quelconque de corps.

Mais comme nous l'avons déja dit, ces équations n'appartiennent qu'a des *réactions idéales* qui n'ont probablement jamais lieu. Nous ne nous arrèterons plus au développement de ces équations, mais nous allons considérer les autres forces qui se manifestent pendant la réaction.

§ 6.

Les forces que nous venons de considérer, sont *les forces d'affinité* proprement dites, dont la résultante est représentée par *le coefficient d'affinité*. Lorsque ce coefficient est égal à zéro ou négatif, *aucune réaction* ne peut se produire; d'un autre côté on ne peut conclure inversement que, la réaction n'étant pas produite, le coefficient d'affinité est égal à zéro. Car supposons qu'on ait une solution dilatée jusqu'à ce que les molécules de A et B se trouvent en dehors de la sphère d'action, on trouvera nécessairement que la réaction ne s'est pas produite.

Il y a aussi d'autres causes qui servent à détruire la réaction. Dans la sphère d'action on trouvera généralement, outre A et B, plusieurs autres corps X, Y, Z etc. Nous les appelons les *corps étrangers*.

Entre ces corps et les corps A et B et entre ces corps eux-mêmes il y a *des attractions chimiques*. Ces attractions se manifesteront comme des forces qui tendent à accélerer ou à ralentir la réaction entre A et B. Ces attractions étant de la même nature que les *forces d'affinité* propres, il est très probable qu'elles suivent les mêmes lois.

Nous supposons donc que *la force* produite par *l'action entre X et A* et *agissant* sur la *réaction entre A et B* soit *proportionnelle au produit des masses actives de A et X et* à un coefficient *a*, que nous appellerons le *coefficient d'action*.

De la même manière on représente l'action de chacun des autres corps par rapport à A et B.

Enfin il faut regarder les actions mutuelles entre les corps étrangers. L'attraction entre X et Y produira une force qu'on pose égale à a X Y et qui tend à accélerer ou à ralentir la réaction entre A et B. Il en est de même pour X et Z etc.

La force résultante de toutes ces actions est *la force totale* qui produit la réaction entre A et B, et cette force est égale à la somme de toutes les forces que nous venons de déterminer. Désignons respectivement les masses actives de A, B, X, Y, Z . . . . par p, q, X, Y, Z . . . .; *la force totale* T est exprimée par l'équation

$$T = kpq + apX + bqX + cXY + \ldots\ldots$$

Les coefficients d'action a, b, c . . . . dépendent de la nature des corps et de la réaction chimique. Comment ces coefficients se décomposent et se déterminent comme fonctions des corps agissants, c'est là un problème dont la solution est réservée à l'avenir et qui exigera de nombreuses expériences.

Quand le coefficient d'action est positif, la force à laquelle il se rapporte tend à accélerer la réaction chimique, et quand ce coefficient est négatif, la force tend à ralentir la réaction.

Il y a une différence entre les actions des corps étrangers et les forces d'affinité; ces actions ne paraissent que lorsque *la réaction s'opère.*

Si la réaction n'existe pas, aucune de ces actions ne se manifeste. La grandeur des actions peut quelquefois être assez importante pour arrêter la réaction chimique, c'est-à-dire, *la force totale* peut être *égale à zéro* ou même *négative.* Mais dans le cas où la force totale devient négative, elle n'existe plus comme force agissante; la force négative fait seulement voir que la réaction chimique ne s'est pas produite, et elle ne peut jamais être équilibrée par une autre force.

Généralement les coefficients d'action sont beaucoup plus petits que les coefficients d'affinité et, par conséquent, la force totale est généralement positive et fait que les corps A et B se transforment en A' et B'.

C'est encore ainsi qu'on détermine la force totale qui produit la réaction entre A' et B' et ces *deux forces totales* sont en *équilibre* à la fin de la réaction. Cette condition nous donnera une équation par laquelle on peut déterminer *les coefficients d'affinité* et *les coefficients d'action.*

Supposons qu'on ait les quatre corps[1] A, B, A' et B' et désignons leurs masses actives par p, q, p' et q' et le coefficient d'affinité pour $A + B = A' + B'$ par k, celui pour $A' + B' = A + B$ par k' et les coefficients d'action pour A et A', A et B', B et A', B et B' par a, b, c et d et les coefficients d'action pour A' et A, B' et A, A' et B, B' et B par a', b', c' et d', on aura *la force totale* pour la réaction entre A et B:

$$T = kpq + app' + bpq' + cqp' + dqq' \quad \dots\dots\dots\dots \quad (6).$$

La *force totale* pour la réaction entre A' et B' désignée par T':

$$T' = k'p'q' + a'p'p + b'q'p + c'p'q + d'q'q \quad \dots\dots\dots\dots \quad (7).$$

Pour l'état d'équilibre on a $T = T'$ . . . . (8).

En posant $a' - a = \alpha$, $b' - b = \beta$, $c' - c = \gamma$, $d' - d = \delta$, on trouvera que l'équation (8) s'écrit

$$kpq = k'p'q' + \alpha pp' + \beta pq' + \gamma p'q + \delta qq' \quad \dots\dots\dots\dots \quad (9).$$

Comme on voit par cette équation on ne peut déterminer que la différence entre les coefficients d'action par rapport à k ou k'.

De la même manière on établit des équations pour un système quelconque de corps. Voyez la troisième partie de ce mémoire. Du reste, il est évident qu'il nous faut un grand nombre d'expériences pour étudier la nature et la composition des coefficients d'action.

§ 7.

Si tous les corps forment une solution *homogène*, la masse active d'un corps se trouve en divisant la quantité absolue du corps par le volume total de la dissolution.

Mais lorsqu'un corps se trouve en état solide, la masse active de ce corps ne peut se calculer en la comparant à celle d'un fluide. Il faut en ce cas introduire cette masse dans l'équation comme une grandeur inconnue nouvelle. Dans des cas spéciaux, on peut disposer les expériences de sorte que la masse du corps solide devient constante pendant toute la réaction et pendant une grande série d'expériences. Par cette méthode on trouvera des équations par lesquelles on peut déterminer la grandeur relative de cette masse.

(1) Dans ce cas simple on n'a pas de corps étrangers; cependant les deux corps A' et B' doivent être regardés comme des corps étrangers par rapport à A et B, et d'un autre côté A et B sont des corps étrangers par rapport à A' et B'.

Il parait probable que la masse active d'un corps solide est très petite en comparaison de la masse active d'un corps liquide; par conséquent, l'action d'un corps solide doit être petite. C'est dans cette circonstance qu'on peut chercher la raison qui a engagé Berthollet à supposer l'action chimique d'un corps insoluble égale à zéro; du reste l'expérience a montré que cette hypothèse est fausse: un corps solide agit sur un corps liquide et même sur un autre corps solide.

On peut appliquer des considérations analogues aux corps gazeux; leur masse active devient inconnue en comparaison de la masse active d'un corps liquide.

La masse active d'un corps peut être diminuée par des causes mécaniques et il arrivera quelquefois qu'elle devient égale à zéro. L'action d'un acide concentré sur un métal peut être détruite, parce que le sel formé est insoluble et recouvre le métal comme une couche conservatrice. La masse active d'un corps liquide peut être inconnue, si le corps est de nature à ne pas se mélanger avec les autres corps liquides. Un mélange d'eau et d'éther acétique n'est pas homogène et leurs masses actives ne se déterminent pas d'une manière précise; si on agite le mélange, les masses actives seront augmentées.

Tous ces phénomènes servent à compliquer les actions chimiques; pour étudier les coefficients d'affinité, on doit donc, autant que possible, choisir les réactions dans lesquelles ces perturbations ne se produisent pas.

§ 8.

Nous venons de développer la *statique chimique* dont l'application appartient aux réactions chimiques où la formation de corps nouveaux est arrêtée par la régéneration des corps primitifs. Il y a cependant une foule de réactions où cet état d'équilibre n'aura jamais lieu ou sera du moins difficile à établir. On est donc porté a chercher une autre méthode pour déterminer les affinités chimiques.

En regardant une action chimique quelconque, on trouvera que la réaction s'accomplit dans un temps plus ou moins court; il n'est pas probable qu'une réaction chimique puisse s'opérer momentanément, quoique souvent le temps soit réellement *très court*.

Quand deux corps liquides se combinent en donnant naissance à un corps insoluble, on trouvera que le précipité ne parait qu'aprés un certain temps. Quand un liquide agit sur un corps solide, la réaction s'opere toujours dans un temps sensible. Même dans les cas où deux corps liquides se décomposent en deux corps liquides nouveaux, on trouvera souvent que la réaction s'opère d'une manière lente (par ex. l'action entre l'acide acétique et l'alcool).

Adoptons donc que les réactions chimiques s'operent dans un temps sensible et que la durée est différente pour les diverses réactions, on trouvera dans cette durée un moyen de déterminer la grandeur de l'affinite.

Lorsque deux corps A et B se transforment en deux corps nouveaux A' et B', nous appelons *vitesse* de la réaction la quantité de A' + B' formée dans l'unité de temps et nous etablissons la loi: *que la vitesse est proportionnelle à la force totale de A et B.* Supposons que les deux corps nouveaux A' et B' n'agissent pas l'un sur l'autre, on aura

$$v = \varphi T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10).$$

Dans cette équation v désigne la vitesse, T la force totale et φ est un coefficient que nous appelons le *coefficient de vitesse.* La vitesse représente *la force totale* et l'on peut déterminer cette force dans toutes les réactions qui permettent de mesurer la vitesse. En désignant les quantités de A' et B' qui sont produites dans le temps t par x, on pourra exprimer la force totale T comme fonction de x et en remarquant que la vitesse $v = \frac{dx}{dt}$, on pourra par le calcul intégral déterminer x comme fonction de t. L'equation trouvée entre x et t servira à determiner *les coefficients d'affinité* et *les coefficients d'action.*

Quand les deux corps A et B se transforment en A' et B' et qu'en même temps A' et B' se

transforment en A et B, les quantités de A′ et B′ formées dans l'unité de temps sont proportionnelles à la différence entre les deux forces totales T et T′ (voyez page 9).

Par conséquent, la vitesse v se détermine par l'équation

$$v = \varphi (T - T') \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11).$$

En posant $v = 0$, on aura $T = T'$, c'est-à-dire, l'équilibre a lieu.

En exprimant T et T′ comme fonctions de x, on trouvera entre x et t une équation qui sert à déterminer les coefficients d'affinité et les coefficients d'action. Quant à la valeur de x qui correspond à $v = o$ ou la limite de x, nous la désignons par ξ. Le temps correspondant à $x = \xi$, c'est-à-dire, la durée de la réaction, se détermine par l'équation entre x et t et dépend de la fonction $T - T'$; généralement cette valeur de t est mathématiquement infinie.

Le développement et l'application des équations (10) et (11) seront traités dans la troisième partie de ce mémoire.

§ 9.

La dynamique chimique que nous venons de traiter, semble au premier coup d'oeil plus féconde que la statique chimique. Il y a cependant des circonstances qui restreignent l'application de cette méthode. La vitesse d'une réaction chimique dépend sans doute de la force totale, mais elle est modifiée par des circonstances souvent accidentelles.

Quand un corps liquide agit sur un *corps solide*, la vitesse dépend de la surface absolue du corps solide. Cette surface varie généralement pendant la réaction d'après des lois inconnues, difficiles à déterminer. Les corps formés A′ et B′, se trouvent en contact avec les corps primitifs A et B et, par conséquent, ils peuvent mécaniquement empêcher l'action entre A et B; même lorsque A′ et B′ s'écartent de A et B, la vitesse plus ou moins grande avec laquelle ils se meuvent, exercera une influence remarquable.

Considérons le cas où tous les quatre corps A, B, A′ et B′ sont liquides; même alors, la vitesse peut être modifiée par des circonstances particulières. Il est très probable que les molécules d'un corps ne sont pas librement distribuées dans la dissolution, mais qu'elles sont réunies dans des *groupes* plus ou moins grands. Alors la *vitesse* (et dans la formule (10) et (11) le coefficient φ) *dépendra du nombre* et *de la grandeur de ces groupes*. Et ces groupes, varient-ils avec la température? Dans une dissolution concentrée et dilatée chacun de ces groupes est-il de la même grandeur? Le nombre des groupes est-il constant pendant toute la réaction chimique? Ce sont là des questions à résoudre; la dynamique exige des études sérieuses sur *la constitution des solutions*.

Voici les raisons qui nous ont conduits à l'hypothèse des groupes.

Supposons qu'on ait deux liquides A et B et que la quantité de A soit très petite en comparaison de celle de B; alors on peut tracer autour de chaque molécule de A une sphère qui contient des molécules de B. Maintenant, nous posons cette question: pourquoi l'action chimique ne s'opère-t-elle pas simultanément dans toute la dissolution?

Si les molécules de B agissent dans un point sur A, il faut que la même action ait lieu dans tous les autres points, parceque la dissolution est supposée homogène. Mais l'expérience montre que la réaction marche lentement et, selon nous, l'explication la plus simple est l'hypothèse des groupes. Car, dans ce cas, c'est un groupe de molécules de A qui agit sur un groupe de molécules de B, et par conséquent il n'y a qu'une seule ou quelques rares molécules de A qui soient transformées pour chaque groupe.

L'application de la vitesse pour mesurer la force totale est donc encore incertaine et exige des précautions particulières.

§ 10.

Avant de terminer cette partie de notre mémoire, nous allons entrer dans la discussion de la *fonction des masses*. Les phénomènes chimiques sont très compliqués et les réactions s'opèrent sous l'action

d'un grand nombre de forces. Nous avons choisi la méthode synthétique pour étudier ces forces; après avoir trouvé les résultantes des forces, on doit les décomposer dans leurs élements.

En étudiant les réactions chimiques on est porté à regarder les forces agissantes entre les corps A et B, qui se transforment, comme des forces principales, *forces d'affinité*. Les autres forces qui se manifestent pendant la réaction semblent des forces de second ordre, et généralement on les néglige, au moins dans la première approximation, en comparaison des *forces d'affinité*. En abordant nos études sur les affinités nous étions du même avis, et partant de cette hypothèse (¹), nous avons trouvé que l'action entre deux corps A et B qui se transforment en deux autres corps A' et B', s'exprime par la fonction $k.p^m.q^n$. Ici p et q désignent *les masses actives* de A et B, et k, m et n sont des coefficients constants. Cette *fonction des masses* semble peut-être assez compliquée, mais, d'un autre côté, elle établit *une différence qualitative* entre l'action de A et celle de B. Or, les expériences démontrent l'existence de cette différence qualitative des corps divers; car en doublant, triplant etc. la masse de A, on ne trouvera pas le même résultat qu'en doublant, triplant etc. la masse de B. En remarquant que la fonction des masses doit disparaitre avec p et q, qu'elle doit être symétrique par rapport à p et q et enfin qu'elle doit satisfaire à cette propriété, on trouvera difficilement une fonction algébrique moins compliquée que la fonction mentionnée. Ayant trouvé plus tard que les forces dites de second ordre étaient de *la même intensité* que les forces d'affinité, nous avons régardé la différence qualitative de l'action des corps divers comme produite par l'action de ces forces. Mais alors la fonction des masses la plus simple sera k.p.q; et la difficulté est la détermination de la fonction des forces dites de second ordre; désormais nous les appellerons *les forces d'action*. Les forces d'action ne se manifestent que quand la réaction s'opère. Il se présente deux fonctions différentes qui peuvent exprimer leur action:

1°. Si les forces d'action étaient égales à zéro, la force totale serait égale à kp.q. En désignant les corps étrangers par X, Y, Z . . ., parmi lesquels on comprend les deux nouveaux corps A' et B', on pourrait poser la force totale T:

$$T = kpq\,(1 - f(X) - f(Y) - \;.\;.\;.).$$

La forme la plus simple de f(X) serait a X, où X désigne la masse active de X; et alors on aurait:

$$T = kpq\,(1 - aX - bY \;\;.\;.\;.).$$

Cette forme de la fonction présente deux inconvénients. D'abord on a exprimé l'action de X, Y, . . . sur la réaction entre A et B, mais l'action produite par les attractions mutuelles entre les corps X, Y, Z . . eux-mêmes n'est point exprimée par cette fonction. Secondement, l'action des forces d'action est regardée comme une action essentiellement différente de celle des forces d'affinité.

2°. La seconde forme de la fonction est celle que nous avons présentée au § 6; cette fonction est fondée sur l'hypothèse que les forces d'action sont de la même nature que les forces d'affinité et que les actions mutuelles entre les corps étrangers exercent une influence remarquable sur la réaction.

Du reste on ne peut pas décider *à priori* la forme la plus probable; les expériences, et surtout les études sur la nature des coefficients k, a, b, c . . . . .. donneront la solution de cette question.

(¹) Voir „Christiania Videnskabs-Selskabs Forhandlinger", 1864, et „Les Mondes", 1864.

Deuxième partie.

Expériences.

§ 1.

Action des sels insolubles sur les sels solubles. Nous avons principalement étudié la décomposition du sulfate de baryte et du carbonate de potasse et la formation de ces deux sels par la décomposition du carbonate de baryte et du sulfate de potasse. L'action mutuelle de ces sels peut être regardée comme le type d'une grande classe de réactions. Les conditions dont nous avons étudié l'influence, sont:

1° Le temps.

2° Les masses.

3° La température.

4° Les corps étrangers.

La décomposition du sulfate de baryte par le carbonate de potasse s'opère d'une manière lente. La quantité du carbonate de baryte augmente et en même temps l'action se ralentit de plus en plus en se rapprochant d'un terme fixe. La décomposition des sels primitifs n'est que partielle, et à la fin de la réaction on a les quatre corps, à savoir: le sulfate de baryte, le carbonate de potasse, le carbonate de baryte et le sulfate de potasse. Les proportions relatives de ces quatre substances dépendent de la température et des masses des corps primitifs et des corps étrangers.

La durée de la réaction est difficile à déterminer; lorsque l'action des sels se rapproche de *la limite*, les quantités décomposées deviennent de plus en plus petites et les erreurs d'observation finissent par les excéder en grandeur absolue. Il est bien probable que le temps nécessaire pour l'achèvement de la réaction est mathématiquement infini, mais les expériences montrent un temps déterminé, d'après lequel les quantités décomposées deviennent insensibles. Les mêmes phénomènes, mais dans un ordre inverse, s'observent en décomposant le carbonate de baryte par le sulfate de potasse.

Supposons qu'on prenne 100 molécules de sulfate de baryte et 100 molécules de carbonate de potasse, on trouvera une certaine limite, par ex. 20 molécules de carbonate de baryte. Or, lorsqu'on prend 100 molécules de carbonate de baryte et 100 molécules de sulfate de potasse, on trouvera dans les mêmes conditions une certaine limite ξ. Il est alors très probable que les deux limites correspondent l'une à l'autre; c'est-à-dire, ξ doit être égal à $80 = 100 - 20$. Les expériences ne donnent pas précisément ce résultat; on trouve toujours ξ moindre que 80; mais la raison de cette différence est probablement due aux circonstances particulières que nous allons développer plus tard.

Quant à l'influence des masses, nos expériences montrent qu'en augmentant le carbonate de potasse on accélère la décomposition du sulfate de baryte (voyez les séries n° 12 à n° 15). En augmentant le sulfate de baryte on obtient un résultat analogue, mais l'accroissement absolu de la limite est alors beaucoup moindre. On peut produire une décomposition complète du sulfate de baryte par un excès assez

grand de carbonate de potasse, fait déja observé par *H. Rose*(¹). Néanmoins il est très difficile de determiner la quantité la plus petite de carbonate de potasse qui produit la décomposition complète. Lorsque les quantités de carbonate de potasse sont très grandes, les expériences deviennent incertaines et les quantités inaltérées de sulfate de baryte deviennent assez petites pour que les erreurs d'observation soient de la même grandeur.

H. Rose a trouvé que la présence d'une quantité suffisante de sulfate de potasse empêche complétement l'action du carbonate de potasse sur le sulfate de baryte. Nous avons étudié l'action du sulfate de potasse pour une série de valeurs différentes (voyez série n° 15).

L'influence de la température se manifeste par la variation de la limite et de la vitesse. L'augmentation de la température favorise la décomposition du sulfate de baryte.

Les séries n°s 12, 16 et 17 donnent le résultat suivant pour des molécules égales des deux sels.

Température	limite
100°	17,5
18°	3.5
4°	1,9.

La vitesse de la réaction est accélérée par l'augmentation de la température (voyez les n°s 5 et 10).

L'influence des corps étrangers est différente pour les corps divers; il y a des corps qui favorisent la décomposition du sulfate de baryte, et il y en a d'autres qui agissent en sens contraire. Ainsi le chlorure de potassium augmente la formation du carbonate de baryte, tandis que l'augmentation de l'eau diminue la formation de ce sel.

§ 2.

Dans les expériences réalisées au-dessous de 15°, nous avons fait usage de flacons de verre dont le diamètre était égal à 40^mm^ et 50^mm^ et dont la hauteur était d'environ 70^mm^. Lorsque nous avons employé des solutions très concentrées de carbonate de potasse, nous avons fait usage de flacons d'argent pur. Pour entretenir une température constante de 1°, nous avons posé les flacons dans un vaisseau à cloison double; ce vaisseau a été placé dans un endroit froid et il a été continuellement muni de morceaux de glace; la température n'a subi que très peu de variations et la moyenne a été d'environ 4°.

Les expériences à 100° ne peuvent pas être réalisées dans des flacons de verre, parceque le verre est attaqué par le carbonate de potasse. Nous avons donc employé des flacons d'argent pur ou de platine. Le diamètre = 60^mm^ et la hauteur = 70^mm^ environ. Ces flacons étaient munis d'un bouchon en caoutchouc par lequel passait un tube de verre. Ce tube d'une longueur de 0.7^m^ environ était étiré aux deux extrémites en pointe mince. Il en résultait que presque aucune partie de l'eau ne se vaporisait pendant la réaction; car l'eau vaporisée s'élève dans le tube, se condense et retombe dans le flacon. Une expérience spéciale nous a montré que l'eau vaporisée pendant 9 heures ne pesait que 0,052^gr.^ Les flacons ont été placés dans l'eau bouillante. Les flacons s'élevaient un peu au-dessus du niveau et probablement la température de la solution a varié entre 99° et 100°.

Au bout du temps déterminé, la substance fut promptement versée dans un filtre et puis lavée avec de l'eau à la même température à laquelle s'est opérée la réaction. D'après quelques minutes presque tous les sels solubles ont été séparés des sels insolubles, et aucune réaction sensible n'a eu lieu pendant la filtration.

Le flacon dont on se sert pour le lavage a été muni d'un tube recourbé en angle aigu, et par l'aide de ce tube nous avons complétement amené les sels insolubles dans le filtre; d'abord ils ont été lavés avec de l'eau jusqu'a la compléte filtration des sulfates; puis, le carbonate de baryte a été dissous par l'acide chlorhydrique

(¹) Pogg. Annal. 1855.

dilaté (1 partie d'acide concentré et 10 parties d'eau); le chlorure de barium formé a été filtré et recueilli dans un verre. Enfin l'acide chlorhydrique a été lavé avec de l'eau et le sulfate de baryte déposé dans le filtre a été séché, calciné, et enfin pesé. Pour vérifier l'analyse, nous avons plusieurs fois déterminé la quantité de baryte décomposée par l'acide chlorhydrique, en précipitant cette baryte par l'acide sulfurique. Dans les séries d'expériences suivantes on trouve ces quantités citées. Si les essais étaient absolument exacts, les deux quantités des sels de baryte devraient donner la somme de 100; comme on le verra dans les séries des expériences, la somme varie généralement entre 99 et 99,5.

La perte est probablement due à la solubilité du carbonate de baryte, dont une certaine quantité a traversé le filtre pendant la première filtration.

Le sulfate de baryte et le carbonate de baryte ont été preparés tous les deux par la voie humide, en précipitant le chlorure de barium par l'acide sulfurique ou par le carbonate d'ammoniaque. La précipitation a été réalisée à une température élevée et les sels insolubles ont été lavés avec de l'eau chaude, puis séchés à une température au-dessus de 100°. Les sels n'étaient pas anhydres, mais le sulfate de baryte renfermait encore 0,18^{gr} d'eau pour 100 et le carbonate de baryte 0,14 pour 100. Quelquefois nous avons fait usage de sulfate de baryte anhydre, mais dans la plupart des expériences nous avons employé le sel séché, et alors nous avons introduit dans les calculs le sel anhydre. Les quantités du sulfate de baryte et du carbonate de baryte ont été pesées pour chaque essai, tandis que les sels alcalins ont été pris de solutions dont le titre était connu.

Pour reconnaître les erreurs d'observation nous avons répété le même essai une ou plusieurs fois; par cette méthode nous avons trouvé que les essais comprenant le sulfate de baryte et le carbonate de potasse s'accordent très bien; mais les essais sur la décomposition du carbonate de baryte sont assez incertains, et les essais répétés n'ont pas donné le même résultat. Ce phénomène singulier est sans doute dû au sulfate de baryte qui en se formant est très compact et couvre le carbonate de baryte en empêchant l'action du sulfate de potasse sur celui-ci. Cette hypothèse se trouve confirmée par la circonstance suivante.

Lorsque nous avons agité les flacons du carbonate de baryte, les essais s'accordaient assez bien; le sel insoluble formé a été distribué et n'a plus perturbé l'action du sulfate de potasse sur le carbonate de baryte. C'est dans la même circonstance que nous cherchons la raison de la difficulté de déterminer la limite dans les réactions entre le carbonate de baryte et le sulfate de potasse.

§ 3.

Dans les deux paragraphes précédents nous avons discuté l'action du sulfate de baryte sur le carbonate de potasse et la régénération de ces deux sels. Tout ce que nous avons développé sur ces sels, s'applique aussi aux autres sels, qui se trouvent inscrits dans les tableaux suivants.

Nous désignons

par t, le temps ou la durée de la réaction;
- n, le nombre des molécules des corps primitifs;
- x, la quantité décomposée du corps insoluble;
- y, la quantité inaltérée du même corps; x et y sont exprimés en centièmes.
- Q, la valeur initiale du corps insoluble en grammes.

En calculant les proportions relatives des corps agissants, nous avons toujours posé un de ces corps égal à 1 molécule; dans la dernière colonne se trouve inscrite la quantité absolue Q du corps insoluble; par cette valeur on pourra calculer les quantités absolues de tous les corps.

Nous avons représenté plusieurs de nos expériences graphiquement et alors, nous avons pris le temps ou le nombre des molécules pour axe des abscisses et x pour axe des ordonnées.

Influence du temps.

(Séries nos 1 à 11).

Série n° 1. Température = 100°.

(voir Pl. I).

1 molécule de sulfate de baryte + 1 molécule de carbonate de potasse + 66.67 molécules d'eau.

t. heures.	x.	y.	Q. sulfate de baryte.
5,4		75.55	2.4393gr.
23	26,5	73,36	1.8673
36,4	27.4	73.0	1.6985

1gr de sulfate de baryte équivaut à 5.23cc de la solution du carbonate de potasse.

Série n° 2. Température = 100°

(voir Pl. I).

1 molécule de sulfate de baryte + 1 molécule de carbonate de potasse + 100 molécules d'eau.

t. heures.	x.	y.	Q. sulfate de baryte.
0.35	13.04	85.9	1.0770gr
0.73	18.3	81.3	1.0621
1.5	18.9		0.9892
2.6	22.3	77.2	1.4138
5,0		76.6	1.0620
7,5	23.6	76.0	1.2200
9,3	23.3	76.2	1.2562
24	23,5	76.6	1.2657
48	23.5	76.2	1.2512
70	23.6	76,1	1.1384

1gr de sulfate de baryte équivaut à 7,807cc de la solution.

Série n° 3. Température = 100°.

(voir Pl. I).

1 molécule de sulfate de baryte + 1 molécule de carbonate de potasse + 500 molécules d'eau.

t. heures.	x.	y.	Q. sulfate de baryte
1	8.5	89.7	1.2251gr
6.5	16.5	82.7	0.9202
24	17.2	84.3	1.3726
40.6		81.8	1.1580
45.2	16.5	81.8	1.0087
68.0	16.95		1.1325
70	17.4	82.4	1.1581
117		82.4	0.8834

La solution du n° 2. Pour les deux derniers essais nous avons employé la solution du n° 15.

Série n° 4. Température = 100°.

(voir Pl. I).

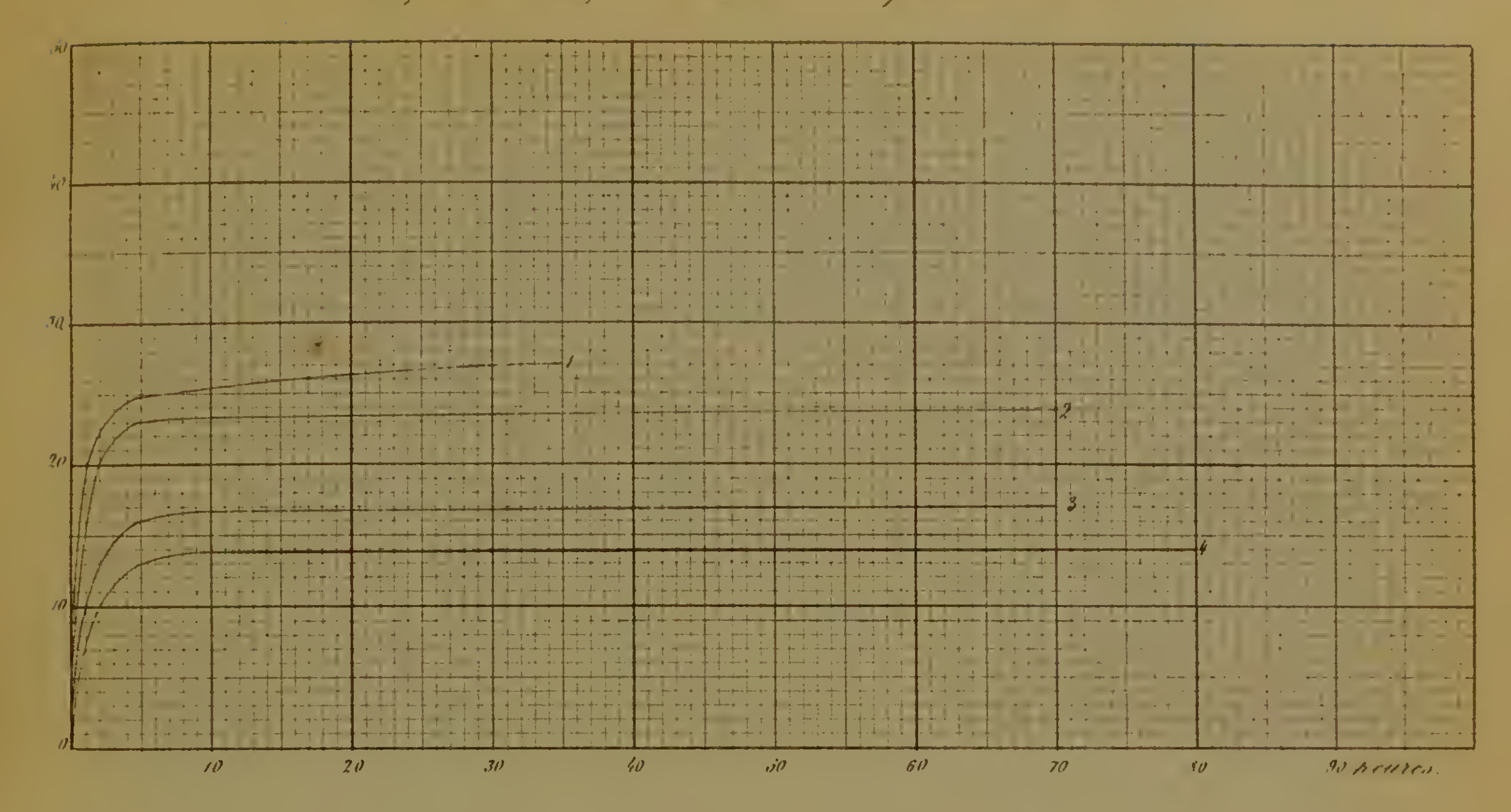
1 molécule de sulfate de baryte + 1 molécule de carbonate de potasse + 1000 molécules d'eau.

heures. t.	x.	y.	sulfate de baryte. Q.
1	8.7	90.5	1.0856gr.
2	11.1	89.02	0.9481
6.5		85.5	1.0802
24	12.7	86.24	1.0511
79	14,2	84.1	0.4568

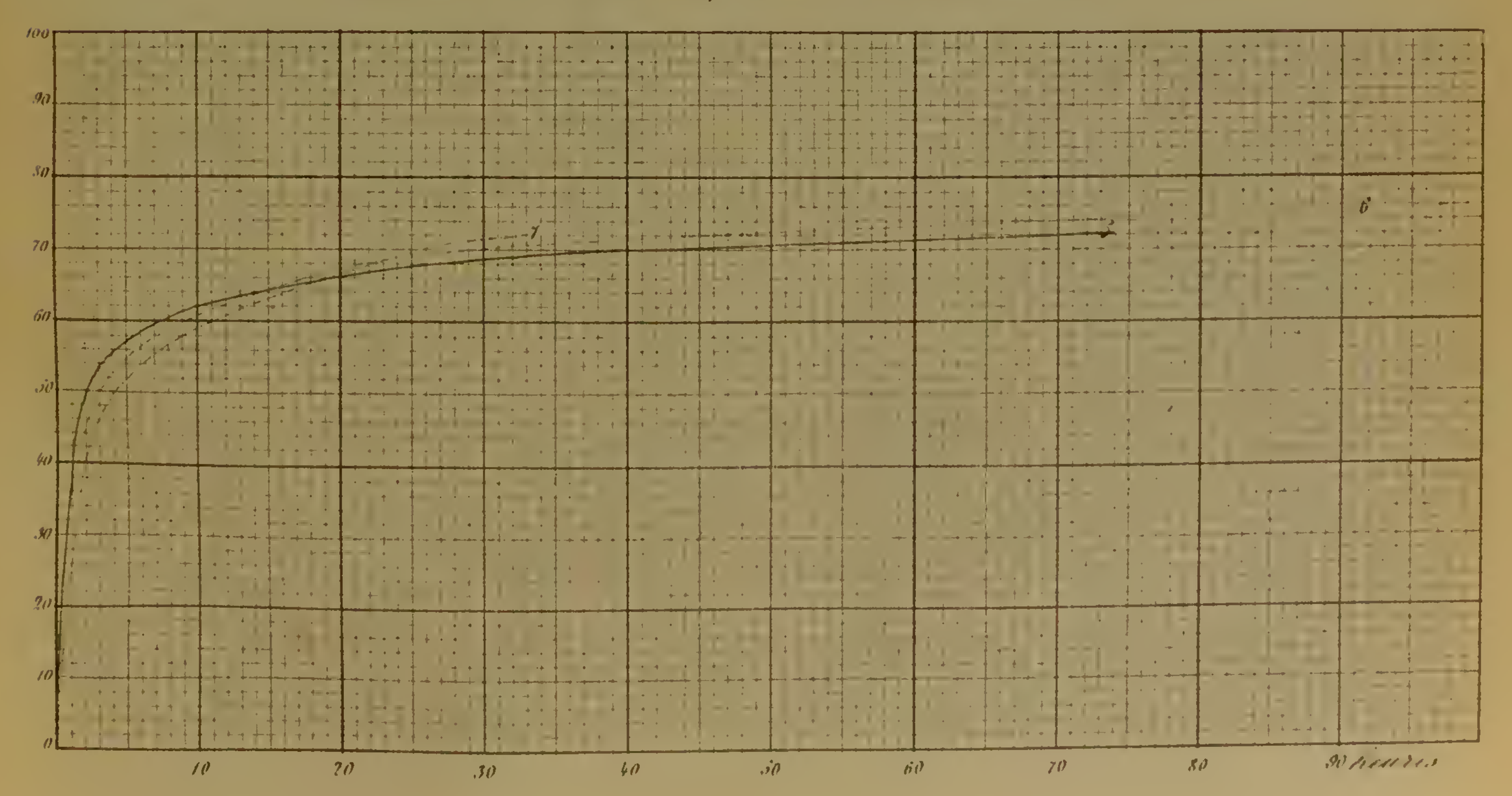
La solution du n° 2.

Influence du temps.

Sulfate de baryte et carbonate de potasse à 100°.

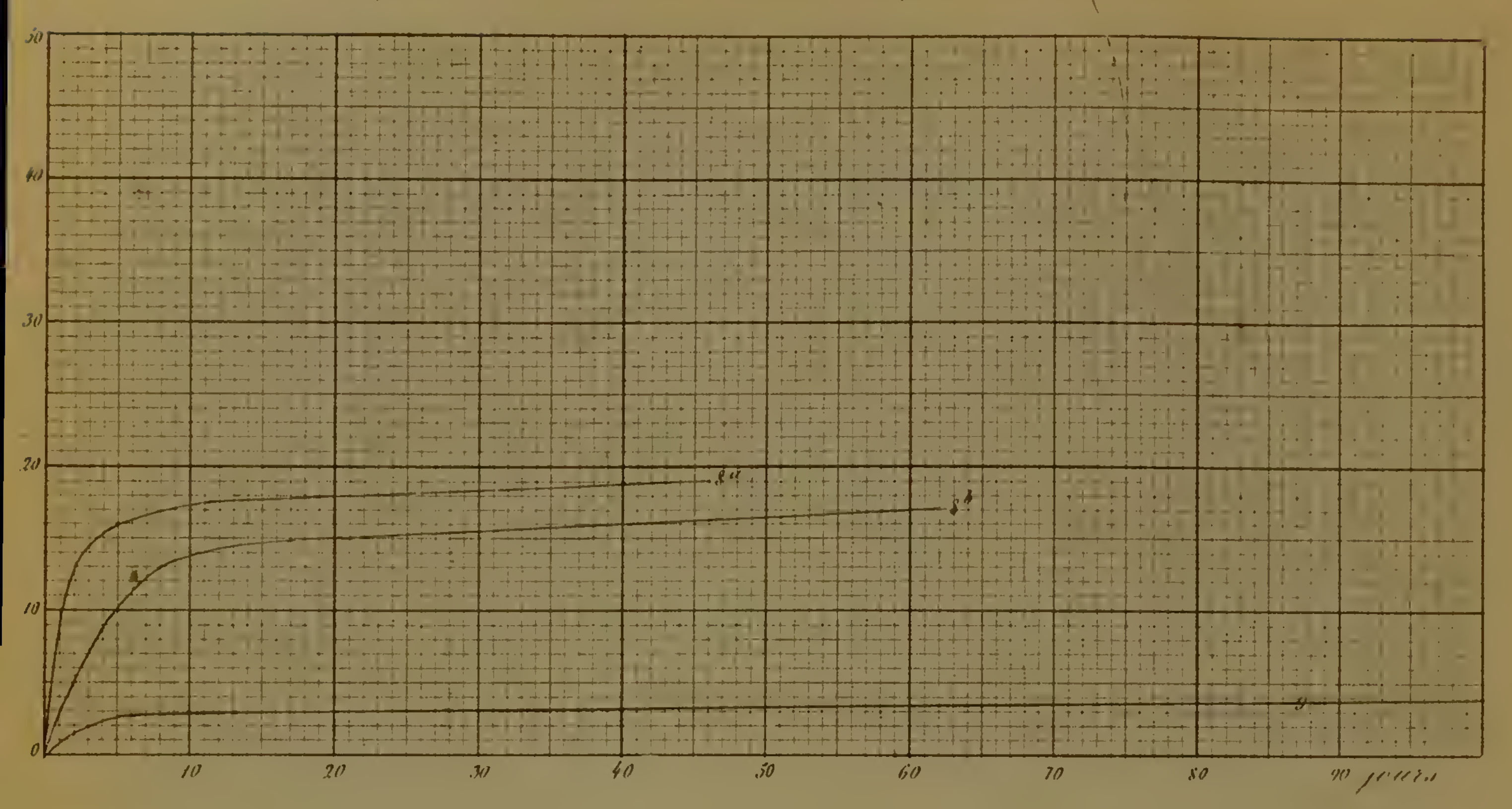


Carbonate de baryte et sulfate de potasse à 100°.

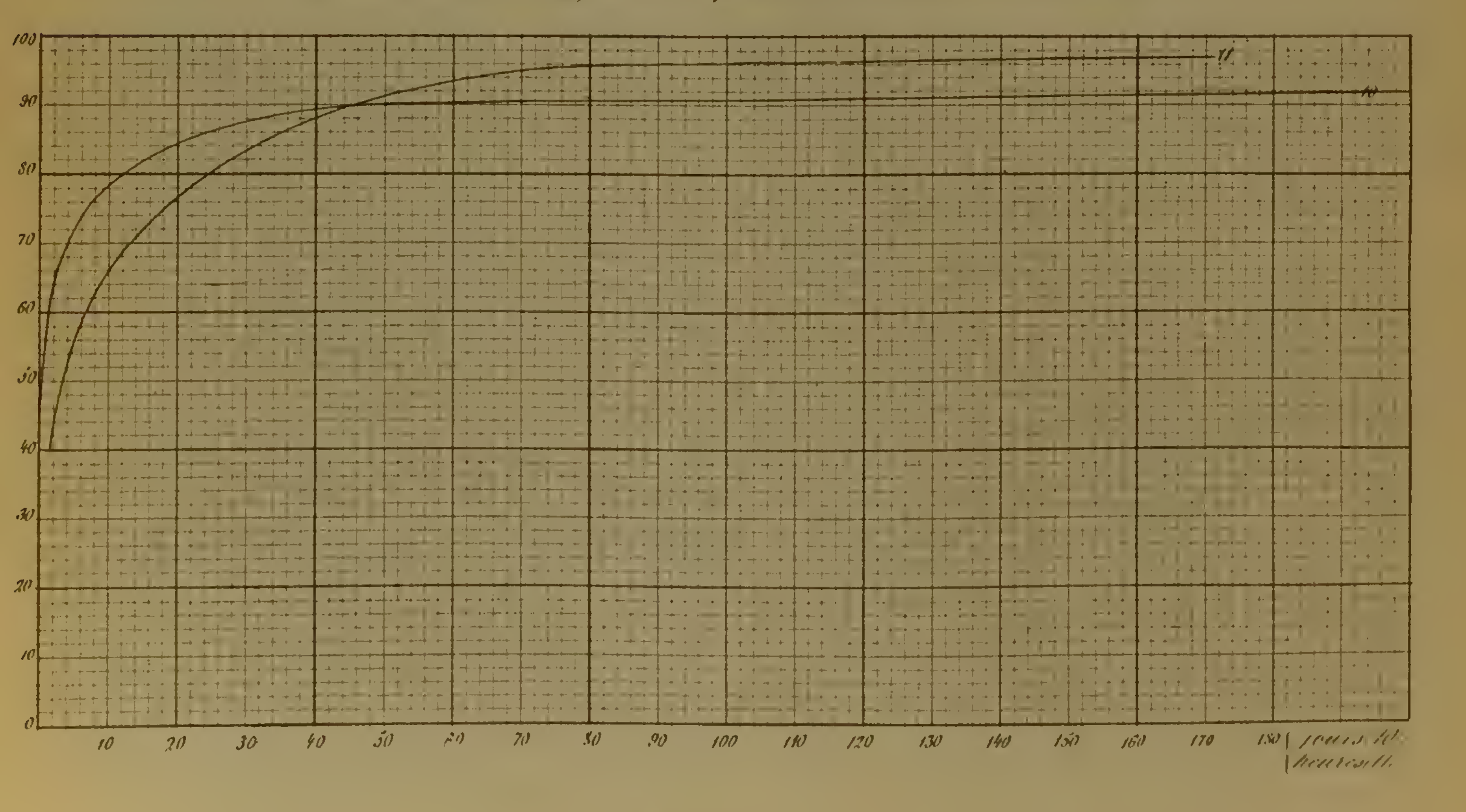


Influence du temps

Sulfate de baryte et carbonate de potasse à N° 8 à N° 9



Carbonate de baryte et sulfate de potasse à N° 10 à N° 11



Série n° 5. Température = 100°.

(voir Pl. I).

1 molécule de carbonate de baryte + 1 molécule de sulfate de potasse + 100 molécules d'eau.

t. heures	x.	y.	Q. carbonate de baryte.
0,667	37,7		1,0407
1	44.1	55,3	1,1526
1	43.2		1,1355
1.1	41.8		1,1474
1.2	43.7	56.6	1.0679
2	50.7		1,0262
2,8	54.1	46,2	1,0020
3	54.4		0,9762
3,8	53.2	46,4	0,9719
4	55,8		1,1230
4	58,0	42,1	1.0540
8,5	61.1	39,4	1,7446
11	62,6	37,6	1,1173
16.1	65.7	34,2	1.8111
18.9	65.9	34,1	1,0150
25	66.5	33,7	1,1030
30	68,0		1,0920
46	70.5	29.4	1,0551
58,3	70.2		1,6726
72	69.3	30,6	1,8235
72	72,1	27.9	1,2343

1gr de carbonate de baryte équivaut à 9.344cc de la solution du sulfate de potasse.

Série n° 6. Température = 100°.

(voir Pl. I).

1 molécule de carbonate de baryte + 1 molécule de sulfate de potasse + 500 molécules d'eau.

t. heures.	x.	y.	Q. carbonate de baryte.
1	35.5	63.6	1,0416
3	52.3	47,6	1,0805
9	60.1	39,4	1,0977
19	66.9	32,6	1,2712
46.6	69.9	29,2	1,1155

t.	x.	y.	Q.
46.6	69.9	29.2	1,1155
112.3	76.2	21.1	0.6273
255	73.8	25.9	1,0106
255	72.1	27.0	1.6513
279	80,1	20.1	1,1880
403	80.0	19.2	1.0159

La solution du n° 5.

Série n° 7. Température = 100°

(voir Pl. I).

1 molécule de carbonate de baryte + 1 molécule de sulfate de potasse + 1000 molécules d'eau.

t. heures.	x.	y.	Q carbonate de baryte.
1,8	36,8	60.9	1.0910
1,8	35,7	62,5	1,0020
5.6	54.0	44.5	0.9556
8,6	55,8	43.0	0.7977
21,2	66,3	31,3	0.8354
46.5	68.8	29,6	0.8614

La solution du n° 5.

Série n° 8. Température = 15°.

(voir Pl. II).

1 molécule de sulfate de baryte + 5 molécules de carbonate de potasse + 500 molécules d'eau.

a) sulfate de baryte renfermant 0,18gr d'eau pour 100.

t. jours.	y.	Q sulfate de baryte.
0.44	91,9	0.9164
0,44	94.8	0.9138
1	91,9	1,0571
2	86,7	0.9733
5	83,6	0.9194
6	83.1	1.0586
10	82,1	1.0680
14.1	82,3	0.9926
17.2	82,3	1.2013
25	82,0	0.9283

t.	y.	Q.
25	82,0	0,9283
28	79,7	1,1116
30	80,1	1,0276
45	80,9	0,9568

b) sulfate de baryte anhydre.

2,6	93,8	1,0635
6	91,1	1,3060
12,3	85,5	1,2958
35	83,8	1,2540
61	83,1	2,7245

1gr de sulfate de baryte équivaut à 39,04cc de la solution.

Série n° 9. Température = 3°.

(voir Pl. II).

1 molécule de sulfate de baryte + 1 molécule de carbonate de potasse + 100 molécules d'eau.

t. jours.	y.	Q. sulfate de baryte.
3	98,0	0,8175
7,4	97,2	0,9420
12,2	97,4	1,0217
17	97,1	0,9458
32,3	96,8	1,0810
36	96,8	0,9533
50	96,5	1,0940
410	95,9	0,9618
421	95,9	0,9658

La solution du n° 2.

Série n° 10. Température = 3°.

(voir Pl. II).

1 molécule de carbonate de baryte + 1 molécule de sulfate de potasse + 100 molécules d'eau.

t. jours.	x.	Q. carbonate de baryte.
0,36	39,4	0,9117
0,5	46,1	0,9831
0,8	58,1	0,9437

t.	x.	Q.
0,8	58,1	0,9437
0,9	62,2	0,9272
3	65,2	1,0101
5,2	73,3	0,9874
7,8	74,6	1,0905
10	84,3	0,9851
12,3	81,4	0,8662
16	81,7	0,9676
20	85,1	1,1826
32	85,9	1,2370
40	88,6	1,1838
50	90,5	1,0546
60	91,2	1,1075
379	91,6	1,0121
400	92,9	1,1594
411	92,3	1,0550

La solution du n° 5.

Série n° 11. Température = 5°.

(voir Pl. II).

1 molécule de carbonate de baryte + 5 molécules de sulfate de potasse + 500 molécules d'eau.

t. heures.	x.	Q. carbonate de baryte.
4	52,4	1,1800
8	61,7	1,1722
21,8	78,0	1,0680
72,1	96,0	1,1924
171,3	97,0	0,9841

1gr de carbonate de baryte équivaut à 46,72cc de la solution.

Influence des masses.

(Séries n°s 12 à 17, voir Pl. III).

Série n° 12. Température = 100°

1 molécule de sulfate de baryte + n molécules de carbonate de potasse + 500 molécules d'eau.

a) La solution du carbonate de potasse dont 15,7^{cc} équivalent à 1^{gr} de sulfate de baryte, n'a pas été pure.

n.	x.	y.	Q. sulfate de baryte.	t. heures.
$\frac{1}{4}$	3,6	96,4	2,2828	55
$\frac{1}{2}$	7,9	92,0	1,8022	55
1	17,5	voyez série n° 3.		
2	36,1	63,3	1,4023	109
3	56,9	42,6	1,2589	109
4	78,2	20,9	1,3068	109
5	96,2	2,3	1,3328	113
7,5	98,4	2,5	1,2604	112
7,5	97,1	3,0	1,3340	163

b) 1^{gr} de sulfate de baryte équivaut à 15,5^{cc} de la solution nouvelle.

n.	x.	y.	Q.	t.
1		82,4	0,8834	89
2		60,5	0,8143	67
2,5		50,0	0,9155	71
3,5		25,4	0,9825	67
3,5		28,1	1,1345	71
5	99,2	1,0	1,0500	69
6		2,9	1,3640	62

Dans les deux solutions, 1 molécule du carbonate de potasse équivaut à 200 molécules d'eau, et dans les essais on a ajouté l'eau nécessaire.

Série n° 13. Température = 100°.

n molécules de sulfate de baryte + 1 molécule de carbonate de potasse + 500 molécules d'eau.

n.	x.	y.	Q. sulfate de baryte.	t. heures.
$\frac{1}{4}$	15,5	9,5	1,1324	163
$\frac{1}{2}$	16,6	32,9	0,9561	109
1	17,5	voyez la série n° 3.		

n.	x.	y.	Q.	t.
1	17,5	voyez la série n° 3.		
2	16,3	182,3	1,8443	63,3
4	14,8	381,5	3,5224	63,5
5	18,5	480,3	3,2537	113

La solution du n° 2.

Série n° 14. Température = 100°.

1 molécule de sulfate de baryte + 1 molécule de carbonate de potasse + n molécules d'eau.

n.	x.	y.	Q. sulfate de baryte.	t. heures.
66,67	27,0	voyez la série n° 1.		
100	24,0	. . . . 2.		
500	17,5	. . . . 3.		
600	15,8	83,0	1,2518	27
1000	15,0	voyez la série n° 4.		

Série n° 15. Température = 100°.

1 molécule de sulfate de baryte + n molécules de carbonate de potasse + m molécules de sulfate de potasse + 500 molécules d'eau.

n.	m.	x.	y.	Q. sulfate de baryte.	t. heures.
1,5	$\frac{1}{4}$	1,7	97,7	1,0975	74,5
1,5	$\frac{1}{4}$		96,9	1,0055	120
2	$\frac{1}{4}$	20,5	79,6	1,4544	69
2	$\frac{1}{4}$	17,4	82,4	1,0472	110,5
2	$\frac{1}{4}$	14,9	84,9	1,1248	40
2	$\frac{1}{4}$	13,4	86,7	1,4312	69
2,5	$\frac{1}{4}$	30,0	69,9	1,5356	75
3	$\frac{1}{4}$	40,7	59,1	1,2032	75
3,8	$\frac{1}{4}$		40,7	1,3038	89
4	$\frac{1}{4}$	56,5	43,0	0,7498	40
6	$\frac{1}{4}$		4,4	1,0692	74
2	$\frac{1}{2}$	99,5	0,5	1,1628	118,5

La solution du n° 12^b.

Série n° 16. Température = 18°.

1 molécule de sulfate de baryte + n molécules de carbonate de potasse + m molécules d'eau.

n.	m.	y.	Q.
0,889	100	96,6	0,909
0,935	100	96,3	0,9809
4,346	100	20,6	0,8876
0,959	500	96,5	1,0531
2,161	500	92,1	0,9482
5,301	500	78,8	0,9290

Série n° 17. Température 4°.

1 molécule de sulfate de baryte + n molécules de carbonate de potasse + m molécules de sulfate de potasse + p molécules d'eau.

n.	m.	p.	y.	Q.	t. (jours).
1	0	100	95,9	0,9658	421
1	0	500	98,7	0,9920	34
1	0	500	98,7	0,9920	34
1	0	500	98,1	0,9101	63
1	0	2000	99,4	1,1214	34
2	0	500	97,0	1,0756	63
4	0	800	94,1	1,0391	39
4	0	800	93,2	0,8728	74
4	0	2000	96,7	1,1692	34
4	0	2000	95,9	1,0217	74
6,73	0	1000	91,2	1,3306	52
10,16	0	2000	90,7	0,8286	40
0,889	0	100	97,9	3,9338	52
4,533	0	800	95,4	1,2101	52
5,456	0	100	21,0	1,2595	130
4,874	0	200	75,6	1,2640	60
2	0,25	500	99,5	0,9915	34
2	0,25	500	99,6	1,0798	66
3	0,50	800	99,4	1,0480	54
1	0,50	900	99,5	0,9543	54
5	0,50	1100	99,4	0,9946	54
5	0,50	1200	99,5	0,9441	43

Influence du temps.

(Series n°s 18 à 20, voir Pl. IV).

Série n° 18. Température = 4°

1 molécule de carbonate de baryte + 1 molécule de sulfate de soude + 500 molécules d'eau.

a) Flacons agités.

t jours.	x.	y.	Q. carbonate de baryte.
1,6	67,0		0,8822
1,6	64,4		1,1196
3	69,3		0,9832
5	78,4		0,9012
5,9	84,6		0,9280
14	84,2		1,0075
14	84,6		0,9774
30	90,7		0,9866
30	88,9		0,9818

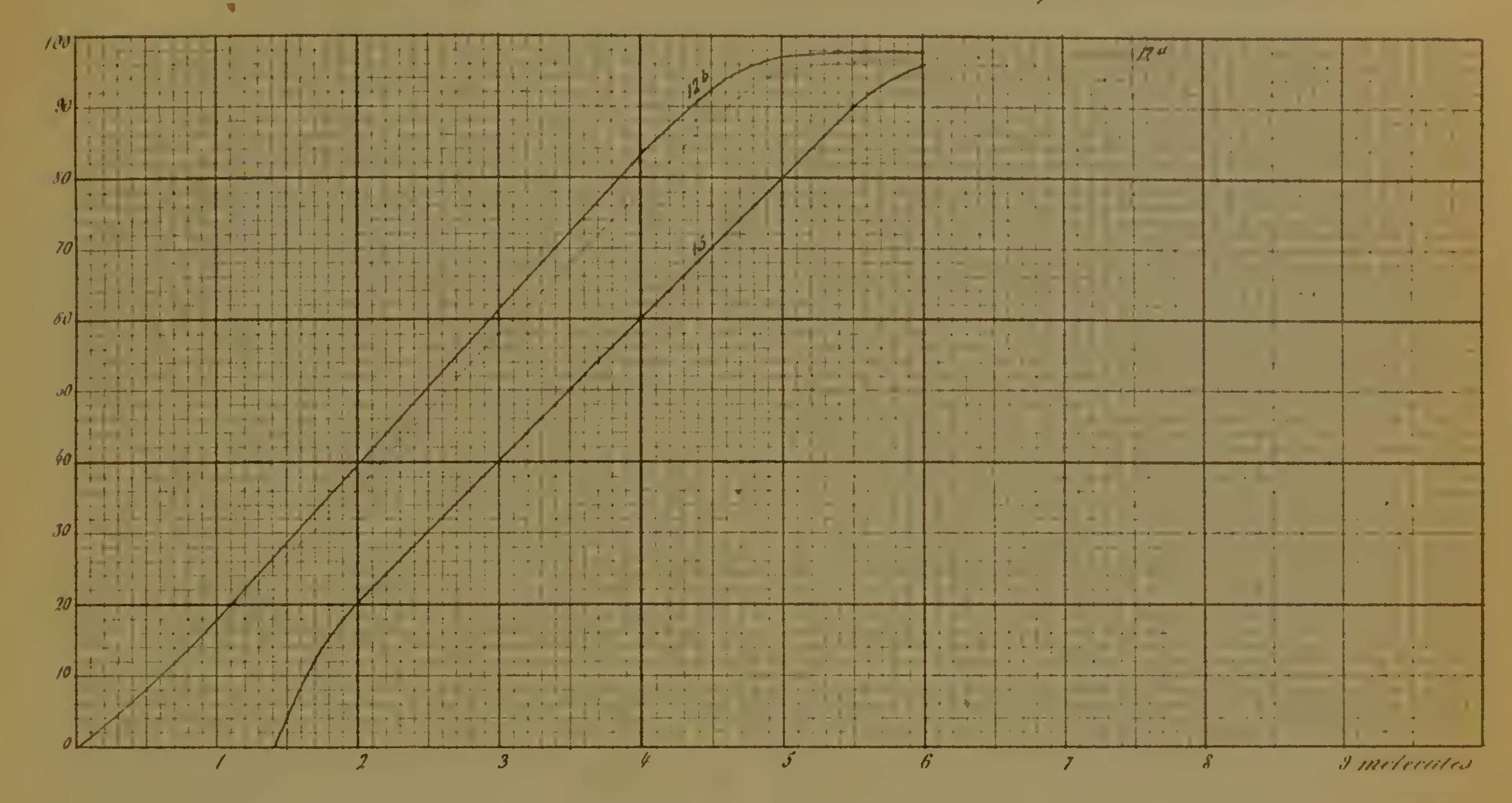
b) Flacons non agités.

t.	x.	y.	Q.
1,6	15,0		0,9927
1,6	49,5		0,8728
3	63,8	36,0	0,9355
3	63,8	36,0	0,9355
3	55,2	44,0	0,9706
5,9	79,4		0,9278
5,9	57,4		1,0574
6	63,0		1,0680
11	79,8		1,0608
11	81,7		0,9534
30	79,3		0,9376
30	80,4		1,3383
53	87,4	11,8	1,1600
53	84,6	14,7	1,0894
90	89,0		0,9035
90	88,6		0,9928
166	91,7		1,0908
166	91,0		1,0988
166	94,0		0,9075
187	91,4		0,9614
187	94,1		1,0117
269	91,9		1,0788

1gr de carbonate de baryte équivaut à 45,71cc de la solution.

Influence des masses.

Sulfate de baryte et carbonate de potasse (12) et sulfure de potasse (13) à 100°

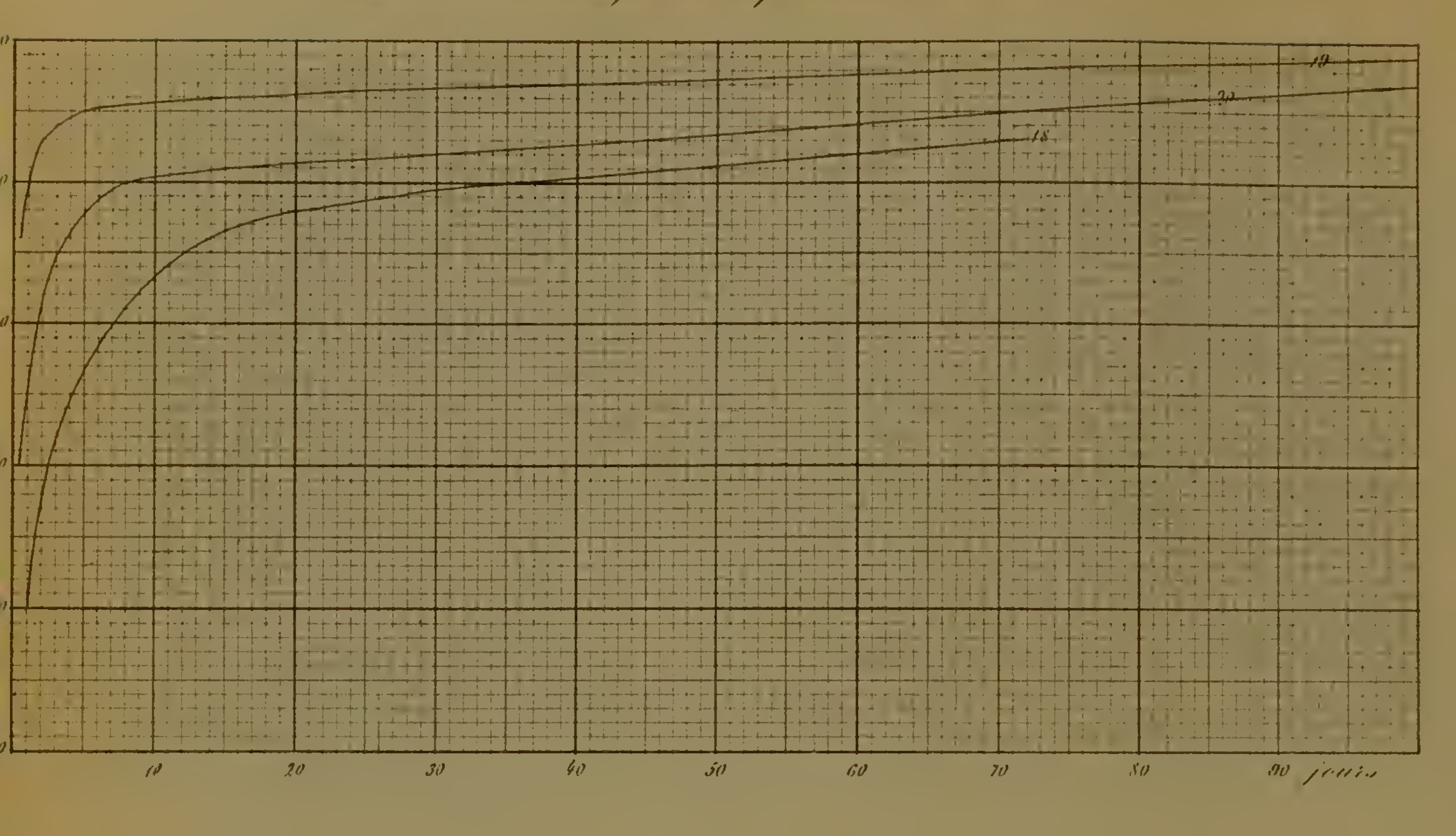


Sulfate de baryte et carbonate de potasse à 100°

50
40
30
20
10
0
14
13
1 2 3 4 5 6 7 8 9 molécules (13)
100 200 300 400 500 600 700 800 900 H²O (14)

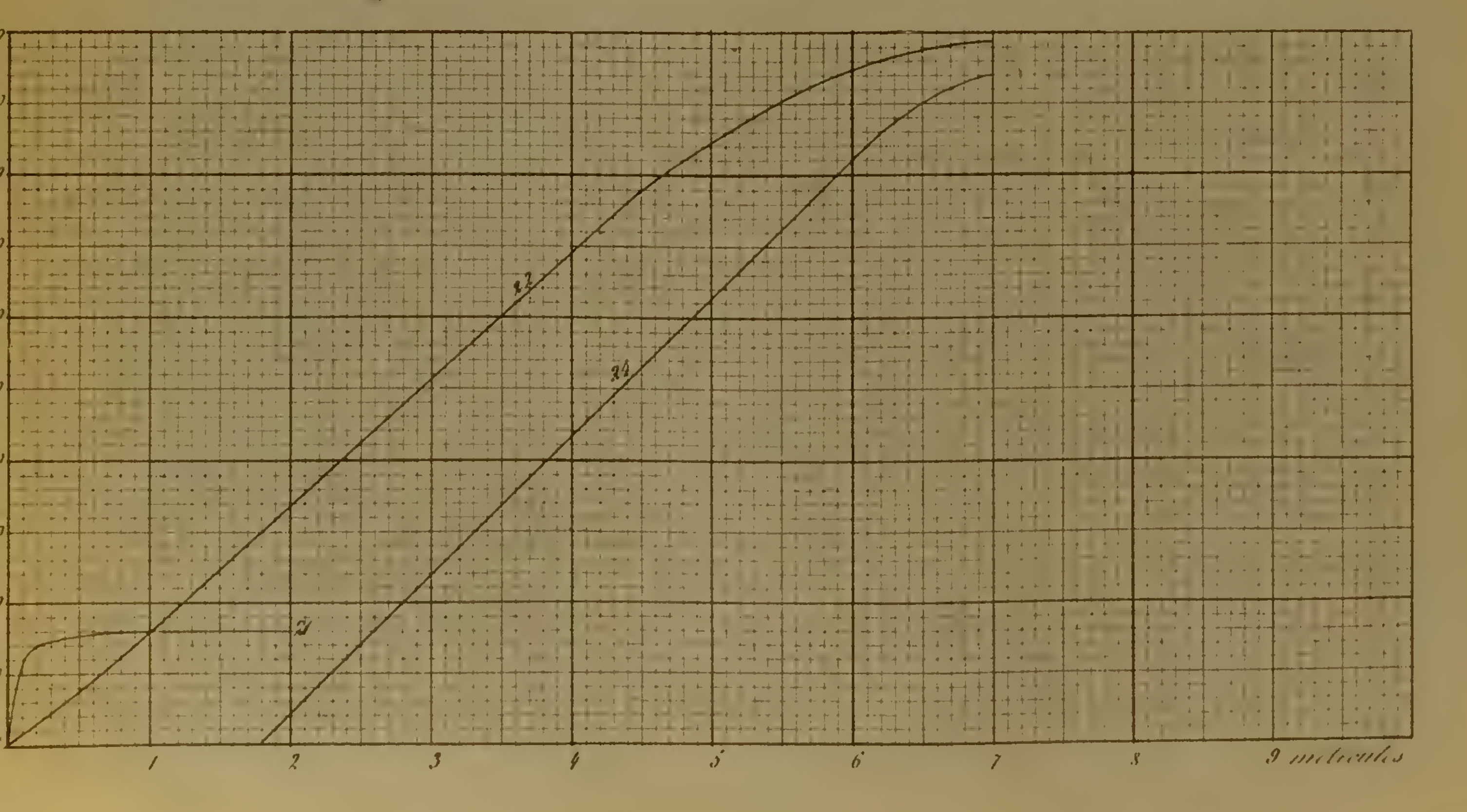
Influence du temps

Carbonate de baryte et sulfate de soude à 4°



Influence des masses

Sulfate de baryte et carbonate de soude (21 et 22) et sulfate de soude (24) à 100°



Série n° 19. Température = 4°

1 molécule de carbonate de baryte + 3 molécules de sulfate de soude + 500 molécules d'eau,

a) Flacons agités.

t jours	x.	Q. carbonate de baryte.
0,96	88,5	0,8566
0,96	91,7	0,6316
2,025	94,7	0,8250
2,025	94,1	0,8744
5	95,0	1,0369
5	94,3	1,0065

b) Flacons non agités.

11	96,9	0,5751
11	96,3	0,9776
53	96,4	0,7916
53	96,2	0,9105
166	97,5	0,9333
166	98,8	0,8924

1gr de carbonate de baryte équivaut à 45,83cc de la solution.

Série n° 20. Température = 4°

3 molécules de carbonate de baryte + 1 molécule de sulfate de soude + 500 molécules d'eau.

a) Flacons agités.

t jours.	x.	Q.
0,96	74,4	1,9897
0,96	74,9	2,0606
2,025	82,7	1,9374
2,025	82,1	2,0388
5	87,9	1,9192
5	87,0	2,0573

b) Flacons non agités.

10,875	89,6	1,9972
10,875	90,7	2,0833
53	94,35	1,9685
53	94,5	1,8569
166	99,4	1,9334
166	93,6	2,2196

La solution du n° 18.

Influence des masses.

(Séries nos 21 à 30, voir Pl. IV).

Série n° 21. Température = 100°

(voir Pl. IV).

n molécules de sulfate de baryte + 1 molécule de carbonate de soude + 500 molécules d'eau.

n.	x.	y.	Q	t. heures.
1	15,6	84,2	1,0703	42,5
$\frac{1}{4}$	15,4	9,5	0,6560	66,3
$\frac{1}{7}$	13,8	0,47	0,6444	94

1gr de sulfate de baryte équivaut à 15,46cc de la solution, dont 1 molécule contient 200 molécules d'eau.

Série n° 22. Température = 100°

(voir Pl. IV).

1 molécule de sulfate de baryte + n molécules de carbonate de soude + 500 molécules d'eau.

n	x	y	Q	t
1		84,8	1,1884	67
1	15,6	84,2	1,0703	42,5
2	33,7	66,3	1,1920	42,5
3,5		39,5	1,2904	67,5
4		29,0	1,2519	117
5		16,3	1,2883	92
7	98,4	0,6	1,1918	91,5
$\frac{1}{4}$		96,7	1,5380	91,5
$\frac{1}{2}$		92,6	1,4611	66

La solution du n° 21.

Série n° 23. Température = 100°

1 molécule de sulfate de baryte + 1 molécule de carbonate de soude + n molécules d'eau.

n	x	y	Q	t
200		83.2	2,7898	42
500	15.5	84.5	v. ser. n° 22.	
1000		85.8	1,4200	41

La solution du n° 21.

Série n° 24. Température = 100°

(voir Pl. IV).

1 molécule de sulfate de baryte + n molécules de carbonate de soude + 0,2956 molécule de sulfate de soude + 500 molécules d'eau.

n	x	y	O	t
1,5		99.4	1,2890	43
2		99,2	1,1238	43
2		96.7	0,9590	117
3		76.6	1,0187	74
3.86	43.6	56,1	1,5842	115
4,10	43.9	55,9	1,3586	139
4,73	55.8	44,1	1,3622	139
7		6.8	1,0334	74

La solution du n° 21.

Série n° 25. Température = 100°

1 molécule de sulfate de baryte + m molécules de carbonate de potasse + n molécules de carbonate de soude + p molécules de sulfate de soude + 500 molécules d'eau.

m.	n.	p.	x.	y.	Q.	t heures.
0,5	0.5	0	16.4	83.6	1,4320	69
1	1	0	36.6	63.2	0.8516	69
0.5	3.5	0		26.5	0,8138	70
1.5	2.5	0	70.4	30.0	1.0979	71
2	0	0.25		81,3	0.9903	69

Les solutions de n° 21. 24 et 12b.

Série n° 26. Température = 100°

1 molécule de sulfate de baryte + n molécules d'oxalate de potasse + m molécules d'eau.

n.	m.	x.	y.	Q.	t heures
1	500		99,2	1,2712	133
2	500	0,9	98,9	0,9362	133
10	500	2,1	97,9	0,9176	45
5	1000		98,9	0,9709	133.3

1gr de sulfate de baryte équivaut à 15.63cc de la solution, dont 1 molécule contient 200 molécules d'eau.

Série n° 27. Température = 100°

1 molécule de carbonate de baryte + n molécules d'oxalate de potasse + 500 molécules d'eau.

n.	x.	y.	Q.	t heures.
1	trace		1,0111	90
10	2,1	97,9	0,8972	46

La solution du n° 26.

Série n° 28.

1 molécule d'oxalate de baryte + 1 molécule de sulfate de potasse + n molécules d'eau.

t.	n.	x.	y.	Q.	Température.
3,9j	500	79,4	17,5	0,6144	8°
7,9j	500	89,1	10,6	0,9236	8°
22,8j	500	94,8	5,1	0,9493	8°
13,8j	1000	88,3	11,7	0,9238	8°
7,8h	100	84,1		1,0695	15°
21,3h	500	78,5	20,4	0,8845	15°
5,7h	500	99,5	8,2	1,0890	15°
13h	500	93,7	1,8	1,0738	100°

Série n° 29.

500 molécules d'eau.

	x.	y.	Q.	t.	Température.
1 molécule de carbonate de baryte + 1 mol. de sulfate de cuivre	37,5	61,2	1,0000	23,4h	5°
1 molécule de carbonate de baryte + 1 mol. de sulfate de cuivre		25,2	0,9700	5,6h	5°
1 molécule d'oxalate de chaux + 1 mol. de carbonate de soude		25,0	0.9622	6,8h	100°

Série n° 30.

Temperature = 100°

1 molécule de sulfate de baryte + 1 molécule de carbonate de potasse + X + 500 molécules d'eau.

	x.	y.	Q.	t.
X = 1,35 molécules de chlorure de potassium . .	19,4	80,2	1,1078	90.5ʰ
= 2,93	20,3	79,1	1,0576	113ʰ
= 5 molécules d'oxalate de potasse	22,0	78,0	1,0698	90ʰ

La solution du n° 12ᵇ

§ 4.

L'action des acides sur les métaux. Nous n'avons étudie que des acides dont l'action sur les métaux produit l'hydrogène. La quantité d'hydrogène dégagée dans l'unité de temps sert à mesurer *la vitesse* de la réaction dans un moment donné. Nous appelons *la vitesse moyenne* de la réaction le rapport entre toute la quantité de l'hydrogène et la duree de la réaction. Nous avons toujours employé un exces d'acide de sorte que la quantité totale du métal a été transformée en sel. En remarquant que la quantité totale de l'hydrogène peut être calculée par le poids du métal, on déterminera la vitesse moyenne en connaissant le poids du métal et le temps employé pour l'achèvement de la réaction. Dans plusieurs réactions nous n'avons déterminé que ce *temps final.*

Les conditions qui influent sur la réaction, sont:

1° Le temps.

2° La nature et la quantité de l'acide.

3° La nature et la surface du métal.

4° La température.

5° Les corps étrangers.

Les métaux employés dans nos expériences ont eu la forme de filets cylindriques. La vitesse varie avec le temps: d'abord elle s'agrandit, atteint un maximum et diminue ensuite jusqu'a zéro. Cette variation de la vitesse est due à la variation de la surface du métal qui n'est pas homogène: la surface augmente par l'action de l'acide, qui en attaque d'abord les points les moins purs et produit ainsi une surface percée de trous; mais ensuite la surface atteint son maximum, pareeque la masse du métal diminue continuellement, et enfin la masse s'approche de zéro et la surface décroît rapidement jusqu'à zero. En même temps que le métal disparait, un sel se produit et reste dans la solution. La présence de ce sel semble généralement ralentir la vitesse. Quand ce sel est peu soluble, il produit une action mécanique en couvrant le metal. Cette action peut devenir assez grande pour empêcher même celle de l'acide, comme on le voit pour l'acide sulfurique concentré et le zinc ou le fer. Mais a mesure que le sel se produit, le titre de l'acide diminue et la vitesse décroît. Ces deux conditions exercent une grande influence, comme on le voit par la série n° 7 au § 11. En se servant d'acides dilatés et de quantités d'acide assez grandes on diminue ces deux perturbations.

Généralement l'acide concentré produit une vitesse plus grande que l'acide dilaté; l'acide sulfurique et l'acide acétique s'écartent de cette loi lorsque leur concentration devient très grande, mais cette perturbation est due à l'insolubilité des sels formés. La vitesse augmente avec la surface du métal: un cylindre laminé donnera une vitesse beaucoup plus grande que le même cylindre dans son état primitif. En comparant des filets du même metal on trouvera que la vitesse décroît à mesure que l'épaisseur s'agrandit.

La vitesse s'accroît rapidement avec la température. La présence d'un corps étranger exerce une influence remarquable: il y a des corps qui favorisent la réaction; il y en a d'autres qui la ralentissent, et ces corps restent inaltérés pendant toute la réaction. L'action d'un melange de deux acides est généralement plus intense que l'action d'un acide seul, et la vitesse est plus grande que la somme des vitesses

produites par chacun des acides. Il en résulte que les acides, de même que les corps étrangers, exercent une action spécifique.

Si l'on fait agir un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide acétique, l'action en est très singulière. Une petite quantité d'acide acétique ajoutée à l'acide chlorhydrique diminue la vitesse; en augmentant la quantité de l'acide acétique la vitesse s'agrandit et atteint un maximum; mais en l'augmentant encore davantage la vitesse décroît continuellement (voir les séries n°s 3 à 6 au § 10).

Il est évident qu'en y ajoutant un sel qui se décompose par l'acide, l'action de cet acide sur le métal est altérée. Par exemple en ajoutant du sulfate de soude à une solution d'acide chlorhydrique, il est probable que la solution contiendra du sulfate de soude, du chlorure de sodium, de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique. Au lieu de l'action de l'acide primitif on a l'action d'un mélange de deux acides sur le métal, ce qui se manifeste par une vitesse différente; *nous voyons dans cette circonstance une méthode pour étudier les actions réciproques des substances solubles.*

Ce phénomène est assez évident lorsqu'on prend un mélange d'acide chlorhydrique et d'acétate de soude. L'acide acétique n'a qu'une action lente sur le zinc, et ce mélange montre une vitesse assez petite, ce qui est dû à la formation de l'acide acétique.

§ 5.

Nous avons fait usage de filets de métal d'une longeur de 50 à 100^{mm}, et la quantité de la solution employée varie de 50^{cc} à 300^{cc}. Le filet de métal est placé verticalement ou se trouve recourbé dans des tubes cylindriques dont le diamètre varie de 36^{mm} à 46^{mm}; on obtient le même résultat pour ces deux positions; mais en plaçant le filet au fond du tube la vitesse se trouve diminuée. Les tubes étaient placés dans une grande cuve remplie d'eau d'une température constante. Pour déterminer les quantités d'hydrogène dégagées dans chaque moment, les tubes étaient munis d'un bouchon en caoutchouc, par lequel passaient un thermomètre et un tube formé en /(. L'autre extrémité de ce tube aboutit dans un grand vase rempli d'eau d'une température constante. Au-dessus de cette extrémité ouverte se trouvait placé un tube gradué; l'hydrogène dégagé passait par le tube et s'élevait dans le tube gradué, où le volume de l'hydrogène fut observé.

Nous avons employé des acides titrés, dont on prend des quantités connues avec une burette graduée. Les sels employés étaient généralement pesés. La densité des solutions a été déterminée en pesant un volume déterminé (250^{cc} ou 500^{cc}). En comparant les expériences on trouvera que les erreurs s'élèvent à 0,05 de la quantité totale de l'hydrogène et la grandeur des erreurs est la même pour les temps finals. Les erreurs sont donc trop grandes, ce qui provient de l'hétérogénéité des filets métalliques. A la fin de la réaction de petits morceaux métalliques se déposaient sur le fond des tubes et dégageaient pendant long temps des bulles d'hydrogène, notamment quand l'acide était assez dilaté. Il est par conséquent assez difficile de déterminer exactement le temps final. Les métaux étudiés sont:

le zinc n⁰ a, dont 100^{mm} pèsent 0,6000^{gr};
le zinc n⁰ b, dont 100^{mm} pèsent 0,1214^{gr};
le zinc n⁰ c, dont 100^{mm} pèsent 0,5094^{gr};
le zinc n⁰ d, dont 100^{mm} pèsent 0,8671^{gr};
le magnésium n⁰ a, dont 100^{mm} pèsent 0,0493^{gr};
le magnésium n⁰ b, dont 100^{mm} pèsent 0,06014^{gr};
l'aluminium n⁰ a, dont 100^{mm} pèsent 0,2025^{gr};
l'aluminium n⁰ b, dont 100^{mm} pèsent 0,0819^{gr};
le fer n⁰ a, dont 100^{mm} pèsent 0,545^{gr};
le fer n⁰ b, dont 100^{mm} pèsent 0,2287^{gr};

Les acides employés sont: l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide acétique.
Les corps étrangers sont: l'alcool, le chlorure d'ammonium, le chlorure de zinc, le chlorure de sodium, le sulfate de soude, le sulfate de zinc, l'acétate de soude, le sulfate de magnésie, le chlorure de calcium.
Dans les tableaux suivants nous désignons par:

- t le temps;
- y la quantité absolue de l'hydrogène dégagée pendant le temps t;
- v la vitesse ou la quantité dégagée par minute;
- x la quantité relative de l'hydrogène en centièmes;
- u la vitesse relative en centièmes par minute;
- M la quantité totale de la solution employée;
- q le poids de l'acide en 100^{cc} de la solution à 18^0;
- p le poids du corps étranger en 100^{cc} de la solution à 18^0;
- D la densité ou le poids spécifique de la solution relatif à l'eau a 18^0.
- T le temps final ou la durée de la réaction;

V la vitesse moyenne relative par minute en centièmes. c'est à dire, $\frac{100}{T}$.

Désignons la valeur de y correspondant à t = T par Y, on verra que Y est la quantité totale de l'hydrogène dégagé, et on aura:

$$x = \frac{y}{Y} 100 \text{ et } u = \frac{v}{Y} 100;$$

$$\text{et } y = \frac{x}{100} Y \text{ et } v = \frac{u}{100} Y.$$

En regardant les deux temps consécutifs t et t', auxquels correspondent y et y'. x et x', on aura pour le temps $\frac{t + t'}{2}$:

$$\text{la vitesse} \quad v = \frac{y' - y}{t' - t} \text{ et}$$

$$\text{la vitesse relative} \quad u = \frac{x' - x}{t' - t}.$$

Dans plusieurs séries de nos expériences nous citons seulement les valeurs de x et y. dont on calculera facilement les valeurs de v et de u.

En représentant les expériences graphiquement, nous avons pris le temps t pour axe des abscisses et la quantité relative de l'hydrogène x ou la vitesse relative u pour axe des ordonnées; pour les expériences faites sur l'influence des masses et des corps étrangers nous avons pris le titre de l'acide q ou le titre du corps étranger p pour axe des abscisses et le temps final T pour axe des ordonnées.

§ 6.

Influence du temps.

Zinc + acide chlorhydrique à 18°.

100^{mm} du zinc n° a. M = 250^{cc}.

(Série n°s 1 à 5, voir Pl. V).

Série n° 1.

100^{m} de zinc = 0.6037^{gr}; q = 4,76^{gr}.

t. minutes.	y. hydrogène. cc.	v. vitesse. cc.	x. centièmes.
3^{m}	0,2	0,7	0,1
5	1,3	0,6	0,6
7	3,5	1,1	1,6
9	7,5	2,0	3,3
12	16,1	2,9	7,3
14	23,9	3,9	10,8
16	33,2	4,7	15,0
18	43,5	5,2	19,6
20	55,2	5,9	24,9
22	67,8	6,3	30,5
24	81,7	7,0	36,8
24,5	85,4	7,4	38,5
25	89,3	7,8	40,2
26	97,3	8,0	43,8
28	114,3	8,5	51,5
29	123,5	9,2	55,6
30	132.9	9,4	59,9
31	142,8	9,9	64,3
32	152,9	10,1	68,9
33	163,1	10,2	73,5
34	173,1	10,0	78,0
34,2	175,1	10,0	78,9
35	183,2	10,1	82,5
36	192,4	9,2	86,7
38	208,3	8,0	93,8
40	218,4	5,1	98,1
41	220,7	2,3	99,4
43	222,0	0,7	100
45	fin.	0,0	

Série n° 2.

100 ^{mm} de zinc = 0,6003^{gr}; q = 7,14^{gr}

t. minutes.	y. cc.	v. cc.	x. centièmes.
1	0,3	0,3	0,1
2	1,1	0,8	0,5
3	2,8	1,7	1,3
4	5,6	2,8	2,5
5	9,8	4,2	4,1
6	15,3	5,5	6.9
7	22,0	6,7	9,9
8	30,0	8,0	13,5
9	39,1	9,1	17,6
10	49,4	10,3	22,3
11	61,1	11,7	27,5
12	74,0	12,9	33,1
12,5	80,9	13,8	36,5
13	88,3	14,8	39,8
13,5	96,2	15,8	43,4
14	104,6	16,8	47,1
14,5	113,3	17,4	51,1
15	122,8	19,0	55,4
15,5	132,5	19,4	59,7
16	142,8	20,6	64,4
16,5	153,0	20,4	69,0
17	163,3	20,6	73,6
17,5	173,0	19,4	78,0
18	182,5	19,0	82,3
18,5	191,2	17,4	86,2
19	199,1	15,8	89,7
19,7	208,3	11,7	93,9
20	211,7	11,3	95,4
20,5	216,1	8,8	97,4
21	219,4	6,6	98,9
22	221,7	2,3	99,9
22,5	221,9	0,4	100

Série n° 3.

$q = 9{,}54^{gr.}$

	a. 100mm de zinc = 0,5990gr		b. 100mm de zinc = 0,6052gr		c. 100mm de zinc = 0,6041gr	
t. minutes.	y.	x.	y.	x.	y.	x.
1	0,5	0,2	0,5	0,2	0,9	0,4
1,5	1,1	0,6				
2	3,3	1,5	3.7	1,6	5,1	2,3
2,5	5,9	2,6	6.4	2,8	8,1	3,6
3	9,3	4,2	10,0	4,4	12.1	5,4
3,5	12,5	5,6	14,1	6,2	16,6	7,4
4	18,5	8,3	19,2	8,5	22,1	9,9
4,5	24,2	10,8	24,9	11,0	28,1	12,6
5	30,8	13,7	31,6	14,0	35.2	15,7
5,5			38,9	17,2	42,6	19,0
6	46,7	20,8	47,5	21,0	51,6	23,0
6,5	56,3	25,1	56,1	24,8	61,1	27,3
7	67,5	30,1	67,0	29,6	72,7	32,5
7,5	80,5	35,9	80,0	35,4	85,6	48,2
7,8			89,1	39,4	94,6	42,3
8	95,5	42,6	95,7	42.3	101,5	45,3
8,2			102,9	45,5		
8,5	113,5	50,6	113,8	50,3	119,5	53,4
9	134,1	59,8	133,8	59,2	138,2	61,7
9,3	146,3	65,3				
9,5	154,3	68,8	153,1	67,7	158,2	70,7
9,7			160.9	71,2		
9,8	166,1	74,1				
10	173.7	77,5	172,3	76,2	176,0	78,6
10,2	180,5	80,5			182,0	81.3
10,5	190,0	84,7	189,3	83.7	190,9	85.3
10,7	196.0	87,4				
10,9			200,4	88,6		
11	203,6	90,8			203.7	91,0
11,2	208,0	92,8	207,7	91.9		
11,5	213,6	95,3	213.4	94,4	212,9	95.1
12	220,1	98,3	221,2	97,8	219,5	98,0
12,5	223,6	99,7	225,2	99,6	222.9	99,6
12,7	224,2	100				
12,9			226.1	100		
13					223.9	100

Série n° 4.

100mm de zinc = 0,5928gr ;

$q = 11{,}28^{gr.}$

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
0,2	0,4	0.2
0,4	1.5	0,7
1,0	10,6	4.8
1,4	19,6	8.9
1.6	26,8	12.2
1,8	34,1	15,7
2.0	43,4	19,7
2,4	69,4	31.6
2,7	93.4	42.5
3,0	118,4	53,9
3,4	149,4	68,0
3,6	163,4	74.3
3.8	176,1	80.2
4,0	186,9	85.0
4,2	195,9	89.1
4,5	206,7	94.0
4.7	212,4	96.5
4.8	214.3	97.5
5,0	217.7	99,0
5,3	219.2	99.7
5,7	219,9	100

Série n° 5.

100mm de zinc = 0,6008gr.;

$q = 28{,}45.$

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
0,1	8,0	3.8
0,2	38.0	17.8
0.3	76,5	35.9
0,4	106,5	50,0
0,5	131,5	61.7
0,6	153.2	71.9
0,7	169.9	79.8
0,8	184.9	86.8
0.9	194,9	91.5
1.0	201.2	94.5
1,1	205.7	96.6
1.2	209.7	98.5
1.3	211.7	99.4
1.4	212.7	99.9
1.5	213.0	100

Zinc + acide sulfurique à 18°.

(Séries nos 6 à 14, voir Pl. VI).

Zinc n° a.

Série n° 6.

q = 174,57gr; 100mm de zinc = 0,5985gr; M = 100cc.

t.

1m. Au premier moment le dégagement est très fort, mais il cesse subitement.
163m. Le volume du gaz dans le tube gradué reste inaltéré.

Série n° 7.

q = 75,68gr; M = 100cc;
100mm de zinc = 0,6097gr.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
1,4	10	4,7
1,7	13,3	6,2
2,0	16,5	7,7
2,6	22,2	10,4
3,0	27,1	12,7
3,5	33,7	15,8
4,2	42,7	20,0
4,5	46,2	21,6
5,0	51,7	24,2
5,5	57,1	26,7
6,2	64,2	30,0
6,5	67,7	31,7
7,0	72,7	34,0
7,5	78,2	36,6
8,0	83,7	39,1
8,5	89,0	41,6
9,0	94,1	44,1
10,0	104,2	48,7
11,0	114,0	53,3
12,0	123,0	57,5
13,0	131,7	61,6
14,0	139,7	65,3
15,5	150,7	70,5
16,0	154,2	72,1
17,1	160,7	75,1
18,0	165,7	77,5
19,2	172,4	80,6
20,0	176,4	82,5
21,0	180,5	84,4
22,0	184,0	86,0

t.	y.	x.
22	184,0	86,0
23	187,1	87,5
24	189,9	88,8
25	192,5	90,0
26	194,8	91,1
27	196,9	92,1
28	198,7	93,0
29	200,3	93,6
30	201,9	94,4
31	203,2	95,0
32	204,4	95,6
33	205,6	96,1
34	206,8	96,7
35	207,8	97,2
36	208,9	97,7
37,5	210,2	98,3
39	211,1	98,7
40	211,6	98,9
41	212,0	99,1
43	212,8	99,5
45	213,3	99,7
47	213,6	99,9
49	213,8	99,95
52	213,9	100

Série n° 8.

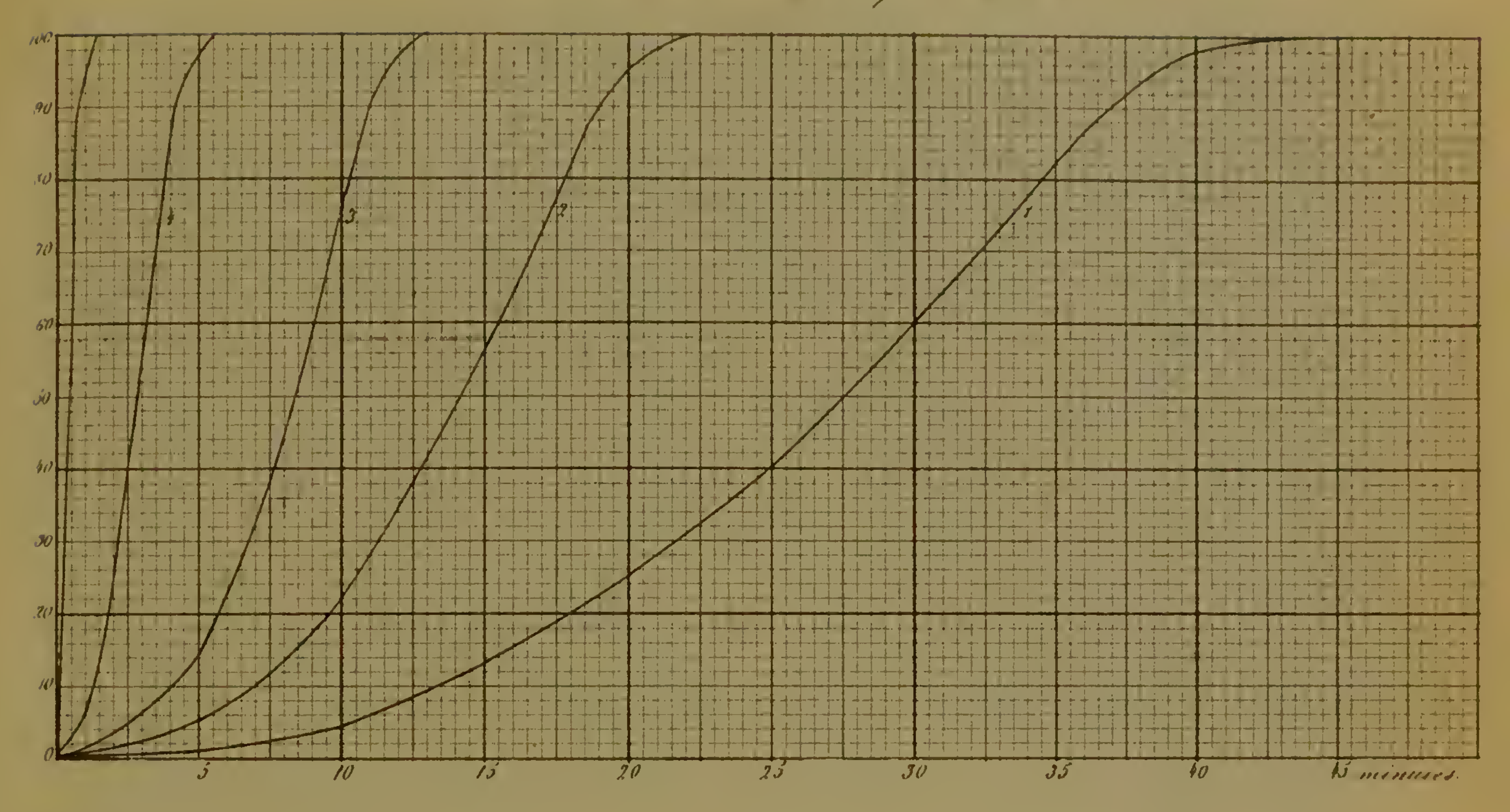
q = 53,28; M = 100cc;
100mm de zinc = 0,6028gr.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
0,9	7,0	3,0
1,0	8,3	3,6
1,7	28,0	12,1

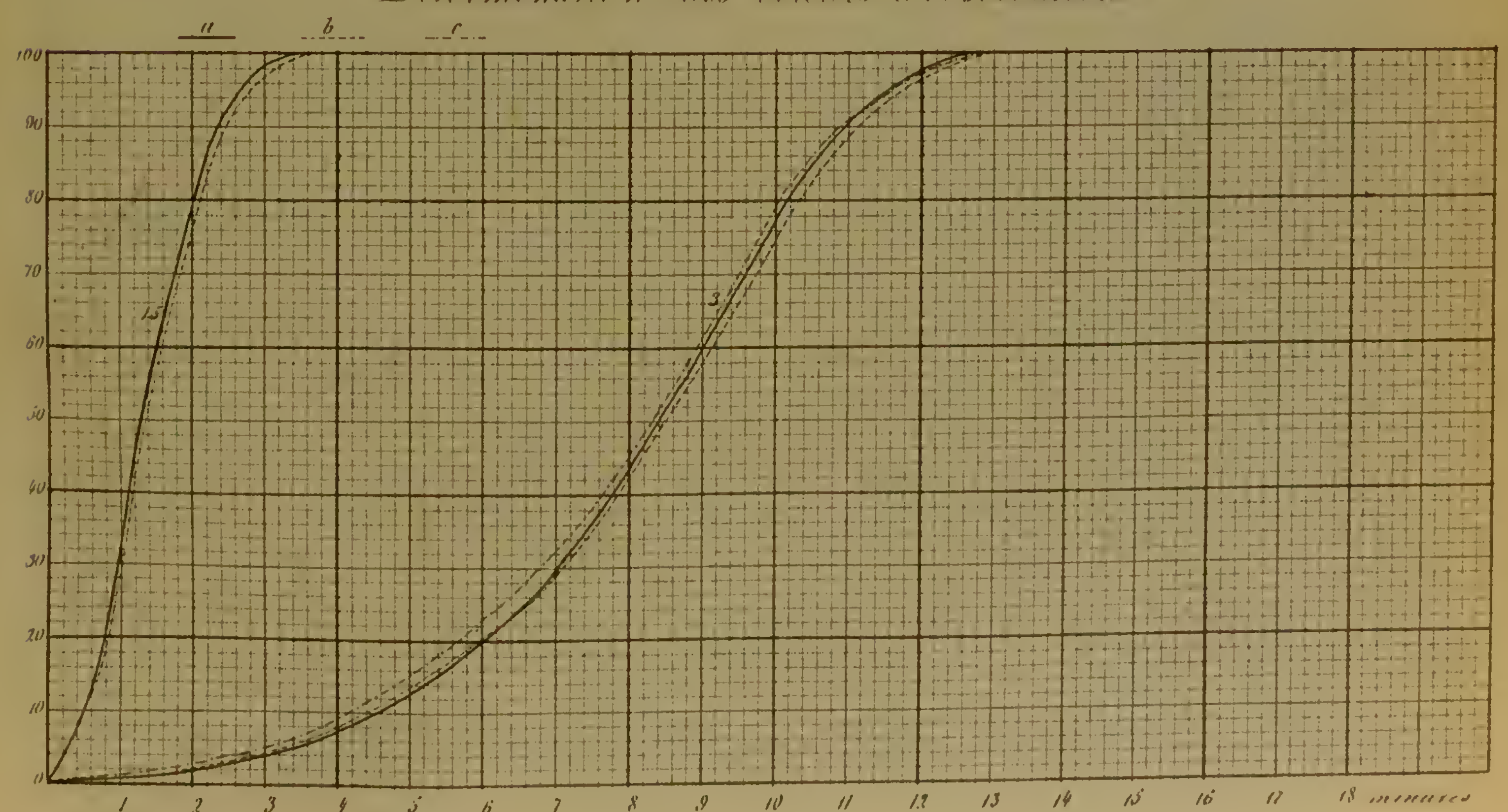
t.	y.	x.
1,7	28,0	12,1
1,8	32,0	13,9
1,9	36,0	15,6
2,0	41,0	17,7
2,1	46,0	19,9
2,5	66,0	28,5
2,6	71,0	30,7
2,7	76,0	32,9
2,8	81,0	35,0
2,9	86,0	37,2
3,0	90,5	39,1
3,1	94,5	40,9
3,2	98,0	42,4
3,6	112,0	48,4
3,7	115,0	49,7
3,9	120,5	52,1
4,0	123,5	53,4
4,5	136,5	59,0
4,7	140,5	60,8
5,2	152,5	66,0
5,6	162,0	70,1
5,8	167,0	72,2
6,2	174,5	75,5
6,4	179,0	77,4
6,5	181,0	78,3
6,7	184,0	79,6
7,0	190,7	82,5
7,3	195,0	84,3
7,5	196,2	84,9
8,0	203,2	87,9
8,2	205,7	89,0
8,6	211,4	91,4
8,8	213,9	92,5
9,0	216,3	93,6
10,3	227,6	98,4

Influence du temps

Zinc + acide chlorhydrique à 15°

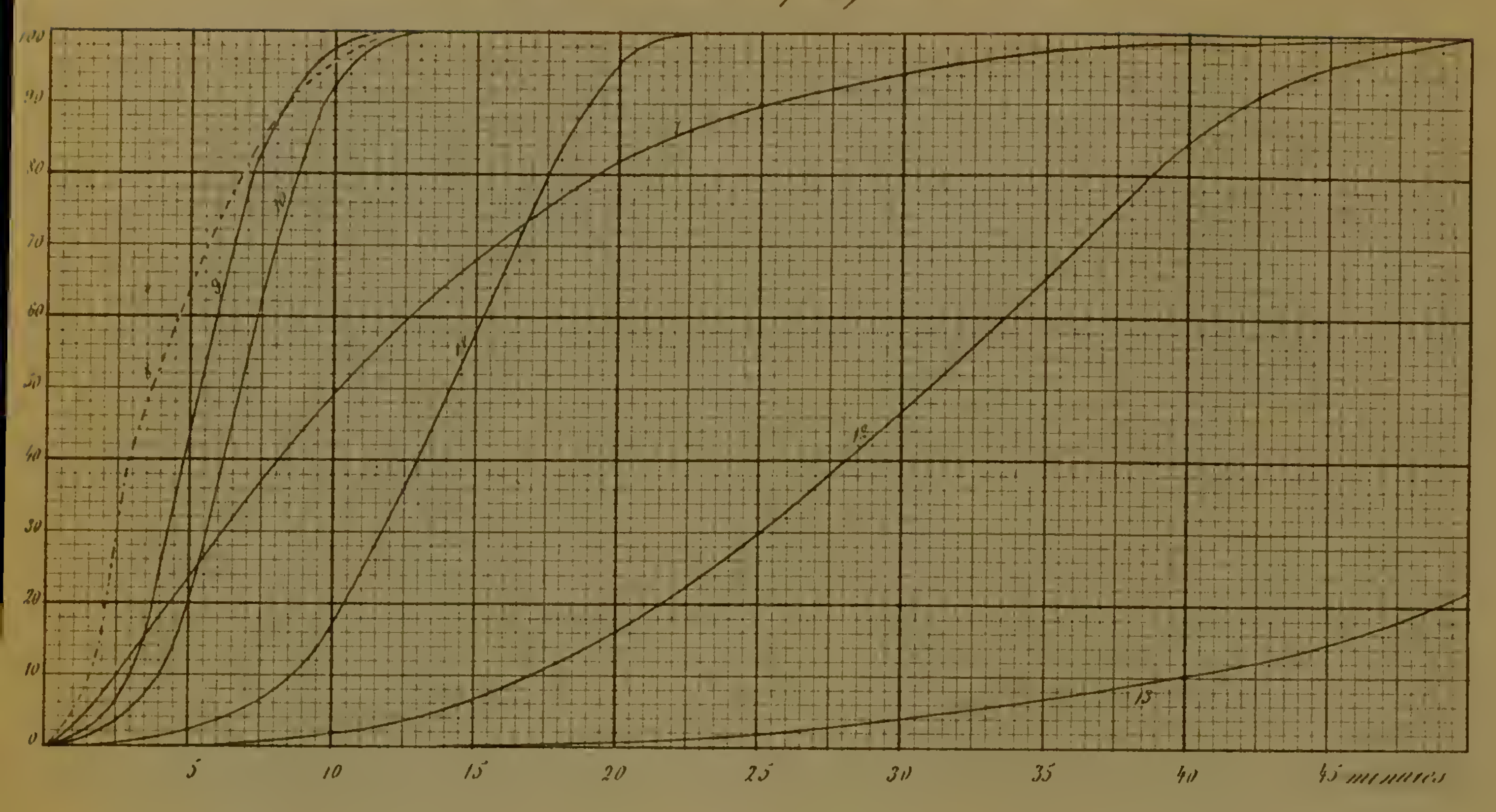




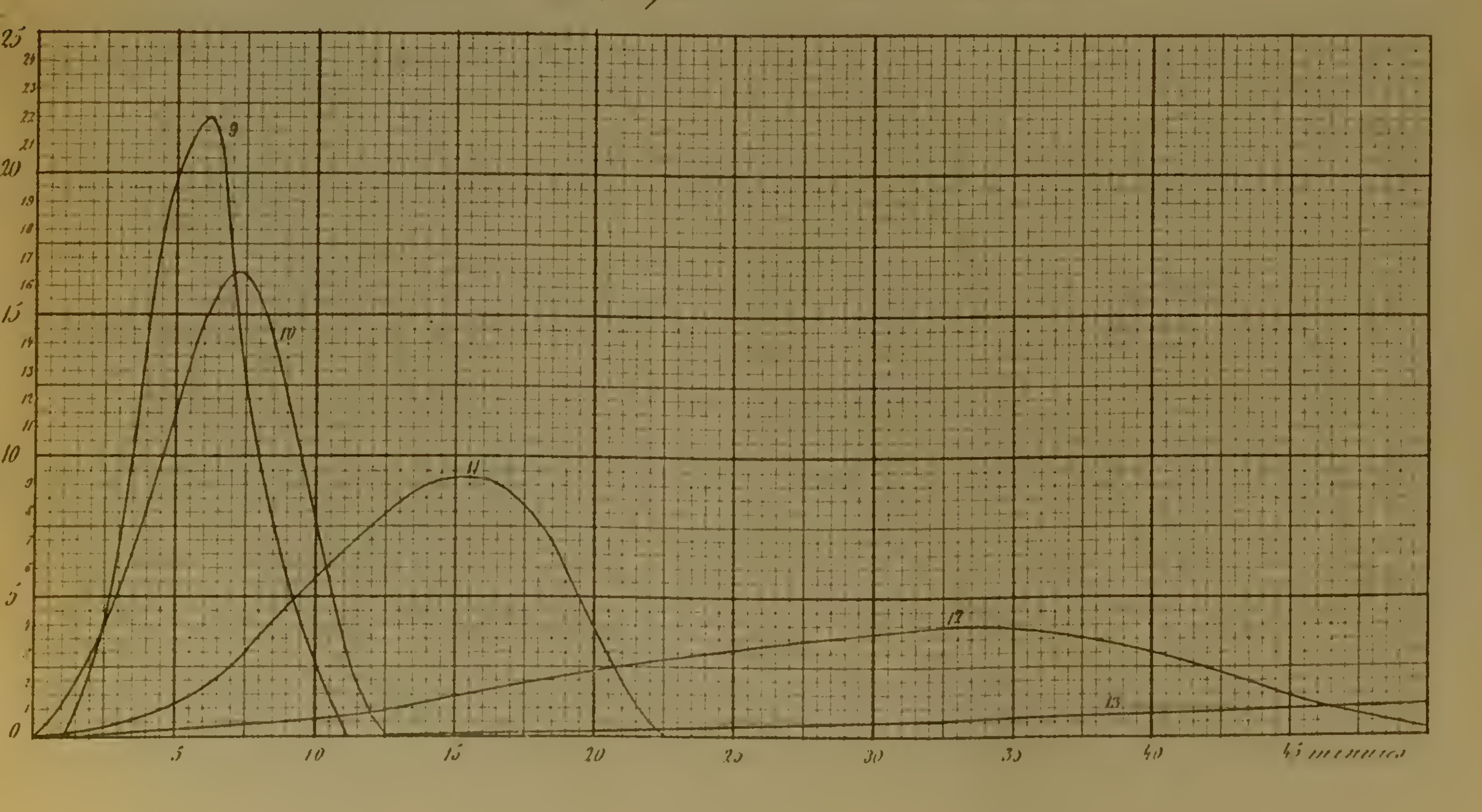


Influence du temps

Zinc et acide sulfurique à 18°.



Représentation graphique de la vitesse relative



t.	y.	x.
10,3	227,6	98,1
10,8	230,3	99,6
11,0	230,8	99,8
11,4	231,2	100

Série n° 9.

q = 38,28; M = 100cc; 100mm de zinc = 0,6061gr.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
1,4	2	0,9
1,9	5	2,2
2,4	11	4,8
3,1	25	11,0
3,5	34	14,9
4,0	50	21,9
4,5	67,5	29,6
5,0	89	42,9
5,8	125	54,8
6,0	135	59,2
6,5	157	68,8
7,0	174,5	76,5
7,6	191	83,7
8,0	200	87,6
8,1	202	88,5
8,7	212	92,9
8,9	215	94,2
9,5	222	97,3
10,0	226	99,0
10,2	227	99,5
10,5	227,8	99,8
11,0	228,2	100

Série n° 10.

q = 29,14gr; M = 100cc; 100mm de zinc = 0,6049gr.

t. minutes	y. cc.	x. centièmes.
0,7	0,7	0,3
1,2	1,7	0,7
1,5	2,8	1,2
2,0	5,8	2,4
2,5	10,1	4,2
3,0	16,1	6,7

t.	y.	x.
3,0	16,1	6,7
4,0	32,1	13,5
4,1	40,1	16,8
4,5	43,1	18,1
5,0	57,0	24,0
5,2	63,0	26,5
5,4	69,0	29,0
5,5	72,0	30,3
6,0	88,5	37,2
6,2	95,5	40,1
6,5	106,2	44,6
6,6	109,7	46,1
6,7	113,7	47,8
7,0	125,7	52,8
7,4	140,2	58,9
7,5	144,2	60,6
7,8	155,3	65,3
7,9	158,3	66,5
8,0	162,3	68,2
8,4	176,2	74,1
8,5	179,8	75,6
8,7	186,3	78,3
8,8	189,3	79,5
9,3	205,7	86,4
9,4	208,7	87,7
9,5	211,2	88,7
10,0	221,7	93,2
10,3	226,7	95,3
10,4	227,7	95,7
10,7	231,7	97,4
11,0	234,4	98,5
11,4	236,7	99,5
11,7	237,7	99,87
12,0	237,9	99,96
13,0	238,0	100

Série n° 11a.

q = 20,0gr; M = 100cc; 100mm de zinc = 0,6011gr.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
2	0,1	0,04
4	1,4	0,6
5	3,3	1,4

t.	y.	x.
5	3,3	1,4
5,5	4,8	2,1
6	6,7	2,9
6,5	9,0	3,9
7	12,0	5,2
8	19,1	8,4
8,5	23,9	10,4
9	29,3	12,7
9,5	35,0	15,2
10	42,0	18,2
10,5	49,0	21,2
11	56,3	24,1
11,5	64,3	27,9
12	73,2	31,7
12,5	82,2	35,6
13	91,7	39,8
13,5	100,5	43,6
14	111,9	48,5
14,5	122,1	52,9
15	133,0	57,7
15,5	143,4	62,2
16	154,3	66,9
16,5	164,6	71,4
17	175,1	75,9
17,5	184,7	80,1
18	194,0	84,1
18,5	202,2	87,7
19	209,8	91,0
19,5	216,3	93,8
20	221,7	96,1
20,5	225,7	97,8
21	228,3	99,0
21,5	229,6	99,5
22	230,3	99,8
22,5	230,7	100

Série n° 11b.

q = 20,0gr; M = 100cc; 100mm de zinc = 0,5923gr.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
4	2,8	1,3
6	9,6	4,5
7	15,8	7,4

t.	y.	x.
7	15.8	7.4
9,3	36,8	17.3
9,5	38,2	17,9
11	61.3	28,8
11,5	70,7	33,2
12	78.7	37,0
12,5	88,3	41,5
13	97,3	45,7
13,5	105,1	49,4
14	114.9	54,0
14,5	124,3	58,4
16	151,3	71,1
16,5	161,9	76.0
17	170.9	80,3
17,5	179,7	84,4
18	186,1	87,4
19	198,1	93,1
19,5	202.7	95,2
20	206,9	97,2
21	211,6	99,4
22	212,9	100

Série n° 11^c.

q = 20,0gr; M = 100cc;
30mm de zinc = 0,180gr.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
2	0,2	0.3
4	0,9	1.4
5	1.6	2.4
6	2.8	4,3
8	7.1	10,8
9	10.1	15,4
10	13.9	21.2
11	18.3	27,9
12,5	25,8	39.3
13	28,6	43,5
14	34.0	51.8
15	40.5	61.7
15,5	43.5	66.2
16,7	50.9	77.5
17	52.2	79.8
18	58.7	89.4

t.	y.	x.
18	58,7	89.4
19	61,9	94.2
20	64.5	98.2
21	65,5	99.7
22	65.7	100

Série n° 11^d.

q = 20,0gr; M = 100cc;
250mm de zinc = 1,5113gr.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
2.5	0.6	0.1
3	1.1	0.2
4	2,8	0.5
5	6.0	1.1
6	11.8	2.2
6.5	15.6	2,8
7	21,6	3,9
7,5	26.4	4.8
8	33.2	6.0
8.5	40.9	7.4
9	49.9	9,1
9.5	61,3	11,2
10	72,9	13,3
10.5	86.2	15.7
11.5	117.2	21,3
12	134.2	24.4
12.4	147.2	26.8
13	169.4	30.8
13.5	188.4	34.3
14,3	221.9	40,4
14,5	231.4	42,1
15	253.9	46.2
15.5	277,6	50.5
16	301.1	54,8
16,5	322.3	58,6
17	346,3	63,1
17.4	363.8	66.2
18,5	410.8	74.8
19	430,8	78,4
19.4	446.8	81,3
20	469,0	85,3
20.5	486.0	88,4

t.	y.	x.
20,5	486,0	88,4
21	501,0	91,2
21.5	514,0	93,5
22	525,5	95,6
22,5	535,0	97,3
23	541,3	98,5
24	548,5	99,8
25	549,6	100

Série n° 12^a.

q = 9,46gr. M = 100cc;
100mm de zinc = 0,6054gr.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
2,5	0.1	0,04
4	0,2	0.09
6	0.7	0,3
7	1,3	0.6
9	3.2	1.4
11	6.3	2 9
13	10.2	4,4
15	15.7	6,8
17	22,7	9,8
19	31,8	13,7
20	36,8	15,9
20,3	38,8	16,8
21	43,3	18,7
22	50,0	21,6
22,5	52.3	22,5
23	55,7	24,0
25	69.5	30,0
26	78,0	33,6
27	85,0	36,6
28	93.0	40,1
29	102,2	44,1
30	109,9	47,4
31	118,7	51,2
32,5	132,0	56,9
33	136,6	58,9
34	145,5	62,7
35	154,5	66,6
36	163,3	70,4
36,5	167,6	72,2

t.	y.	x.
36,5	167,6	72,2
37	171,8	74,1
38	180,2	77,7
39	188,3	81,2
41	202,8	87,4
42	209,2	90,2
42,5	212,2	91,5
43	214,9	92,6
44	219,8	94,7
44,5	221,8	95,6
45	223,4	96,3
46	226,0	97,4
47	228,0	98,3
48	229,4	98,9
49	230,6	99,4
50	231,4	99,7
51	231,8	99,9
52	232,0	100

Série n° 12b.

q = 9,46gr; M = 300cc;
100mm de zinc = 0,6028gr.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
9	0,6	0,26
10	0,9	0,4
11,2	1,3	0,6
12,5	2,0	0,9
14	3,2	1,4
16	5,5	2,4
18	9,2	4,1
21	18,0	7,9
22,1	22,6	10,0
23	26,8	11,8
24	31,7	14,0
25	37,4	16,5
26	43,8	19,3
28	57,9	25,6
29	65,9	29,1
31	82,9	36,6
32	92,2	40,7
33	101,7	44,9
34	111,7	49,3
35	122,0	53,9
36	132,5	58,5
37	143,1	63,2
39	164,5	72,6
40	174,7	77,1
41	184,7	81,5
41,5	189,1	83,5
42,4	196,9	86,9
43,2	203,2	89,7
43,5	205,5	90,7
44	209,1	92,3
44,5	212,3	93,7
45	214,8	94,8
46	219,4	96,8
47	222,5	98,2
48	224,4	99,1
49	225,5	99,6
50	226,1	99,8
51	226,5	100

Série n° 13.

q = 4,72gr; M = 100cc;
100mm de zinc = 0,6041gr.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
15	0,8	0,3
21	2,6	1,1
23	3,6	1,5
25	4,8	2,1
28	7,2	3,1
30	9,2	3,9
32	11,4	4,9
35	15,5	6,7
36	17,0	7,3
37	18,7	8,0
39	22,2	9,5
41	26,1	11,2
43	30,4	13,0
46	37,5	16,1
48	42,7	18,3
50	48,2	20,7
52	54,1	23,2
54	60,2	25,8
56	66,6	28,6
58	73,3	31,4
60	80,1	34,7
62	87,1	37,4
63	90,7	38,9
64	94,3	40,4
66	101,6	43,6
68	108,9	46,7
69	112,6	48,3
70	116,3	49,9
71	120,1	51,5
72	123,9	53,1
74	131,4	56,4
75	135,1	57,9
76	138,9	59,6
77	142,7	61,2
78	146,4	62,8
79	150,2	64,4
80	153,9	66,0
81	157,6	67,6
82	161,3	69,2
83	164,9	70,7
84	168,6	72,3
85	162,3	73,9
86	175,9	75,4
87	179,4	76,9
88	182,9	78,4
90	189,8	81,4
93	199,6	85,9
96	208,7	89,5
100	219,2	93,9
102	223,2	95,6
105	226,6	97,6
106	228,6	98,0
108	230,2	98,7
110	231,3	99,2
113	232,3	99,6
116	232,9	99,87
117	233,0	99,9
119	233,1	
121	233,2	100

Série n° 14.

$q = 1{,}89^{gr}$; $M = 100^{cc}$;
100^{mm} de zinc $= 0{,}5913^{gr}$.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
35	0,2	0,1
55	0,6	0,3
77	2,1	1,0
85	3,2	1,5
121	15,2	7,0
123	16,4	7,6
125	17,8	8,2
127	18,9	8,8
132	22,2	10,3
145	32,6	15,1
151	37,7	17,5

t.	y.	x.
151	37,7	17,5
153	39,6	18,3
155	41,5	19,2
168	55,0	25,5
171	58,3	27,0
185	75,0	34,7
193	84,3	39,0
195	86,8	40,2
197	89,1	41,4
200	93,3	43,2
202	95,8	44,4
204	98,2	45,5
206	100,6	46,6
208	103,0	47,7
216	112,4	52,0
221	118,3	54,8
225	123,0	57,0
231	129,8	60,1

t.	y.	x.
231	129,8	60,1
251	151,5	70,1
253	153,6	71,1
255	155,8	72,1
260	162,2	75,1
264	165,2	76,5
265	166,2	77,0
266	167,1	77,4
307	202,0	93,5
309	203,1	94,0
311	204,1	94,5
352	214,8	99,45
354	215,0	99,55
356	215,2	99,64
361	215,5	99,78
365	215,7	99,87
372	115,9	99,96
380	216,0	100

Zinc + acide chlorhydrique à 0°.

(Séries nos 15 à 20, voir Pl. V et VII).

Série n° 15.

	a. $q = 28{,}45^{gr}$; $M = 250^{cc}$; 100^{mm} du zinc n° a $= 0{,}6034^{gr}$.		b. $q = 28{,}45^{gr}$; $M = 250^{cc}$; 100^{mm} du zinc n° a $= 0{,}5960^{gr}$.	
t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.	y. cc.	x. centièmes.
0,2	8,6	3,8	7,3	3,3
0,3	12,6	5,5	12,3	5,6
0,4	18,6	8,1	17,8	8,0
0,5	24,6	10,7	23,3	10,5
0,6	30,6	13,4	28,3	12,8
0,7	37,6	16,4		
0,8	46,6	20,3	43,3	19,6
0,9	57,6	25,1	52,8	23,8
1,0	70,6	30,8	63,3	28,6
1,1			74,3	33,5
1,2	96,6	42,2	86,3	39,0
1,3	109,6	47,8	97,3	43,9
1,4	120,6	52,6	109,3	49,1
1,5	131,6	57,4	119,3	53,9

t.	y.	x.	y.	x.
1.5	131,6	57,1	119,3	53,9
1,6	142,6	62,2	129.3	58,4
1.7	152,1	66,6		
1.8	162,6	71,0	148,8	67.2
1,9	171,1	74,7	158,3	71,5
2,0	179,1	78,2	166.3	75,1
2,1			173.8	78,5
2,2	194,6	84,9	180,3	81,4
2,3	202,1	88,2		
2,4			192,8	87,0
2,5			197,8	89.3
2,6	215,1	93,9	202.3	91,3
2,8	221,2	96,6	209,9	94.8
2,9	223,6	97,6		
3,0	225,8	98,6	215,5	97,3
3,3			220.3	99,5
3.4	229,1	100		
3,5			221,5	100

Série n° 16.

q = 14,28gr; M = 250cc;
100mm de zinc = 0,6011gr.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
0,5	0,3	0,1
1	2,6	1,2
1,5	6,4	2,9
2	11,0	5.0
2,5	16,6	7,5
3	22,6	10,2
3,5	29,4	13,2
4	36,6	16,5
4,5	44,8	20,2
5	53,9	24,3
5,5	64,8	29,2
6	76,7	34,6
6,3	84,8	38,2
6,5	90,5	40,8
6,7	96,5	43,5
6,9	102,5	46,2
7,1	108,9	49,1
7,3	115,5	52,0
7,5	121,9	54,9
7,7	128,5	57,9

t.	y.	x.
7,7	128,5	57,9
8,0	138,3	62,3
8,4	151,0	68,0
8,5	154,1	69,4
8,9	165,9	74,7
9,1	171,7	77,4
9,3	176,2	79.4
9,5	181,4	81,7
10	193,2	87,0
10,5	203,0	91,5
11	210,8	95,0
11,5	216.5	97,5
12	220,2	99,2
12,75	222,0	100

Série n° 17.

q = 9,54gr; 100mm de zinc = 0.6040gr;
M = 250cc.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
1	0,3	0,1
2	1,2	0,5
3	3,1	1,4
4.5	8,3	3.7

t.	y.	x.
4,5	8.3	3.7
5	10.8	4.8
6	16.6	7.4
7	23,6	10,6
8	31,5	14.1
9	40.5	18.1
10.5	55.8	25.0
11	61.8	27.7
12.5	81,3	36.4
12.8	85.5	38.3
13	88.7	39,7
13,5	96.3	43.1
14	104,5	46,8
14.5	112.9	50,5
15	121.5	54,4
15,5	130.1	58.2
16	139.1	62,3
16,5	147,5	66,0
17	156.1	69.9
17.5	164.5	73,6
18	172.7	77.3
18.4	178,9	80.1
19	188,0	84.2
19.5	194.7	87.2
20	201.0	90.0

t.	y.	x.
20	201,0	90,0
20,5	206,5	92,4
21	211,3	94,6
22	218,5	97,8
23	222,4	99,6
23,9	223,4	100

Série n° 18.

q = 7,14^{gr}; M = 250^{cc};
100^{mm} de zinc = 0,6007^{gr}.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
3	0,3	0,1
5	1,2	0,5
7	3,3	1,5
9	7,1	3,2
10	10,1	4,5
11	13,8	6,2
12	18,0	8,1
13	22,9	10,3
14	28,2	12,7
15	34,0	15,3
16	40,4	18,2
17	47,3	21,3
18	54,5	24,5
19	62,2	27,9
20	70,4	31,6
22	88,4	39,7
22,5	93,3	41,9
23	98,3	44,2
24	109,0	49,0
24,5	114,4	51,4
25	120,0	53,9
25	120,0	53,9
26	131,4	59,0
26,5	137,3	61,7
27	143,2	64,3
28	154,7	69,5
28,5	160,4	72,1
29	165,9	74,5
29,5	171,3	77,0
30	176,5	79,3
30,5	181,6	81,6
31	186,6	83,8
32	195,6	87,9
33	203,5	91,4
34	210,1	96,4
35	215,1	96,6
36	218,9	98,3
87	221,0	99,3
38	222,2	99,8
41,4	222,6	100

Série n° 19.

q = 4,76^{gr}; M = 250^{cc};
100^{mm} de zinc = 0,6008^{gr}.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
10	1,1	0,5
13	2,9	1,3
15	5,1	2,3
17	8,0	3,6
19	11,9	5,4
21	16,7	7,6
22	19,4	8,8
23	22,3	10,1
23	22,3	10,1
24	25,4	11,5
26	32,0	14,5
27	35,6	16,1
28	39,4	17,8
29	43,5	19,7
30	47,4	21,4
31	51,6	23,3
33	60,4	27,3
35	69,8	31,6
37	79,9	36,1
38	85,2	38,5
39	90,6	41,0
39,5	93,4	42,2
40	96,4	43,6
41	102,3	46,3
42	108,2	48,9
43	114,3	51,7
44	120,5	54,5
45	126,8	57,3
47	139,5	63,1
49	152,5	69,0
51	165,1	71,6
53	177,1	80,1
53,5	180,1	81,4
55	188,9	85,4
56	194,4	87,9
57	199,1	90,2
58	203,9	92,2
60	211,1	95,4
62	215,3	97,3
64	218,0	98,6
66	219,6	99,3
68	220,7	99,8
70	221,0	99,9
72,5	221,2	100

Zinc + acide sulfurique à 0°.

L'hydrogène a été mesuré à 18°.

(Séries nos 20 à 22, voir Pl. VII).

Série n° 20.

q = 38,28gr à 18°;
100mm de zinc = 0,6024gr; M = 100cc

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
2	1,4	0,6
3	3,7	1,7
4	8,1	3,6
5	14,8	6,6
6	24,5	11,0
7	37,0	16,6
8	62,0	23,3
9	68,8	30,8
10	85,8	38,5
11	100,0	44,8
12	111,4	50,0
13	121,0	54,3
14	129,6	58,1
15	137,5	61,7
16	145,0	65,0
17	151,8	68,1
18	158,2	70,9
19	164,3	73,7
20	169,8	76,1
21	174,9	78,4
22	179,7	80,6
23	183,8	82,4
24	187,6	84,1
26	194,3	87,1
27	197,4	88,5
28	200,2	89,8
30	305,0	91,9
31	207,1	92,9
32	209,1	93,8
34	212,8	95,4
36	215,9	96,8
38	218,5	98,0
40	220,6	98,9
42	222,1	99,6
44	222,7	99,9
46	223,0	100

Série n° 21.

q = 20,0gr à 18°;
100mm de zinc = 0,597gr; M = 100cc.

t. minutes	y. cc.	x. centièmes.
3	0,5	0,2
8	2.3	1.1
11	6,1	2,8
14	13.8	6,3
18	31,7	14,4
21	51,0	23,2
23	66.2	30.1
26	92.4	42.1
27	101,7	46,3
28	111,3	50,7
29	121.1	55,1
31	140,5	64,0
33	159,7	72,6
34	169,0	77,0
35	177,7	80,9
36	185,7	84,6
37	193,0	87,9
38	199,6	90,9
39	205,3	93,5
40	209,8	95,5
41	213,1	97,0
42	215,4	98,1
43	217,0	98,8
45	219,0	99,7
47	219,5	99,9
48	219,6	100

Série n° 22.

q = 9,46gr à 18°;
100mm de zinc = 0,6043gr; M = 100cc.

t. minutes	y. cc.	x. centièmes.
18	1,1	0,5
23	2,9	1,3
27	5,8	2,6
34	15,2	6,8
43	36,7	16,4
44	39,6	17,7
46	46,1	20,6
47	49.5	22.1
48	53,0	23,7
51	64.0	28.6
52	68.0	30.4
53	71.8	32,1
56	84.1	37.8
57	88,7	39,7
58	93.0	41.6
60	101.8	45.5
63	115.4	51.6
66	129,2	57,8
68	138.6	62.0
72	156.9	70.2
74	165.8	74,2
76	174.4	78.0
77	178.6	79.9
78	182,9	81,7
79	186.6	83.5
81	191,1	86,8
85	206.9	92,5
89	215.9	96.6
93	220.1	98.6
95	221,8	99.2
98	222.8	99.7
100	223.3	99.88
102	223.5	99.97
103	223.55	100

Zinc + acide sulfurique à 35°.

L'hydrogène a été mesuré à 18°.

(Séries n°s 23 à 25, voir Pl VIII).

Série n° 23.

q = 38,28^{gr} à 18° ;
100^{mm} de zinc = 0,6000^{gr} ; M = 100^{cc}.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
$\frac{4}{6}$	2,0	0.9
$\frac{5}{6}$	3,7	1.6
1	5,7	2.5
$1\frac{1}{6}$	8,3	3.6
$1\frac{2}{6}$	11,7	5,1
$1\frac{3}{6}$	15,7	6,9
$1\frac{4}{6}$	21,7	9,5
$1\frac{5}{6}$	27,7	12,2
$2\frac{1}{6}$	45,7	20,1
$2\frac{2}{6}$	54,7	24,0
$2\frac{4}{6}$	79,7	35,0
$2\frac{5}{6}$	92,7	40,7
$3\frac{2}{6}$	134,7	59,2
$3\frac{3}{6}$	149,7	65,7
$3\frac{4}{6}$	164,7	72,3
$3\frac{5}{6}$	179,7	78,9
$4\frac{1}{6}$	202,7	89,0
$4\frac{2}{6}$	211,7	93,0
$4\frac{3}{6}$	219,7	96,5
$4\frac{5}{6}$	226,7	99,6
$5\frac{1}{6}$	227,7	100

Série n° 24.

q = 20,0^{gr} à 18° ;
100^{mm} de zinc = 0,6047^{gr} ; M = 100^{cc}.

t minutes	y cc.	x. centièmes.
2	1,7	0,7
$2\frac{3}{6}$	3,5	1,5
3	7,1	3,1
$3\frac{3}{6}$	9,6	4,2
4	14,3	6,2
$4\frac{3}{6}$	20,0	8,7
5	27,1	11,8
$5\frac{3}{6}$	35,6	15,5
6	46,3	20,1
$6\frac{3}{12}$	52,3	22,7
$6\frac{3}{6}$	57,8	25,1
$6\frac{9}{12}$	64,8	28,2
7	72,3	31,4
$7\frac{3}{12}$	79,8	31,7
$7\frac{9}{12}$	95,8	41,7
8	104,3	45,3
$8\frac{1}{6}$	110,3	48,0
$8\frac{2}{6}$	116,3	50,6
$8\frac{3}{6}$	121,8	53,0
$8\frac{4}{6}$	128,3	55,8
$8\frac{5}{6}$	135,3	58,8
9	140,3	61,0
$9\frac{2}{6}$	153,3	66,7
$9\frac{3}{6}$	160,3	69,7
$9\frac{4}{6}$	165,3	71,9
10	177,3	77,1
$10\frac{3}{6}$	193,3	84,0
11	207,3	90,1
$11\frac{2}{6}$	214,8	93,4
$11\frac{3}{6}$	218,1	94,8
12	225,6	98,1
$12\frac{3}{6}$	228,6	99,4
13	229,7	99,9
$13\frac{3}{6}$	230,0	100

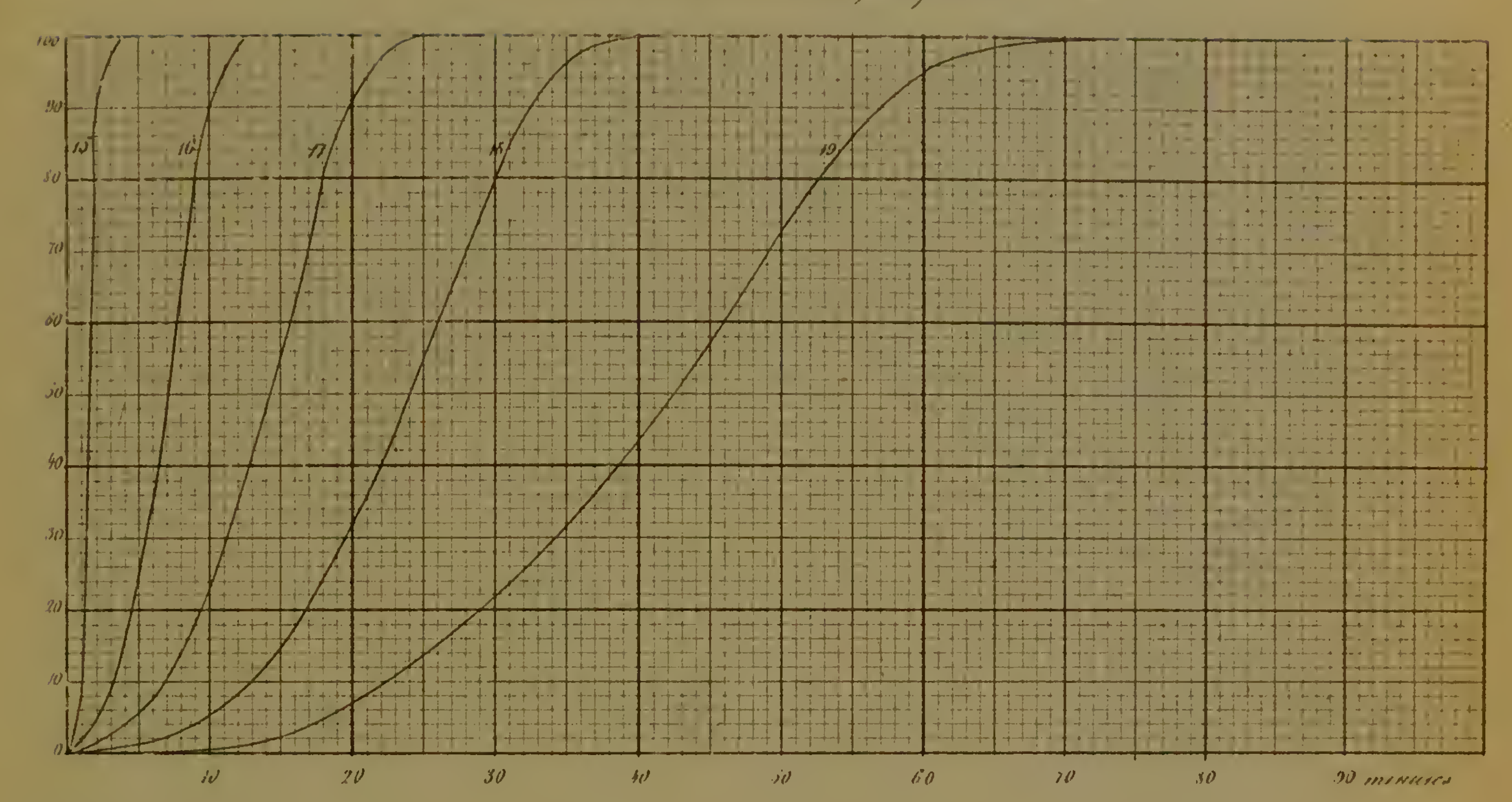
Série n° 25.

q = 9,16^{gr} à 18° ;
100^{mm} de zinc = 0,5956^{gr} ; M = 100^{cc}.

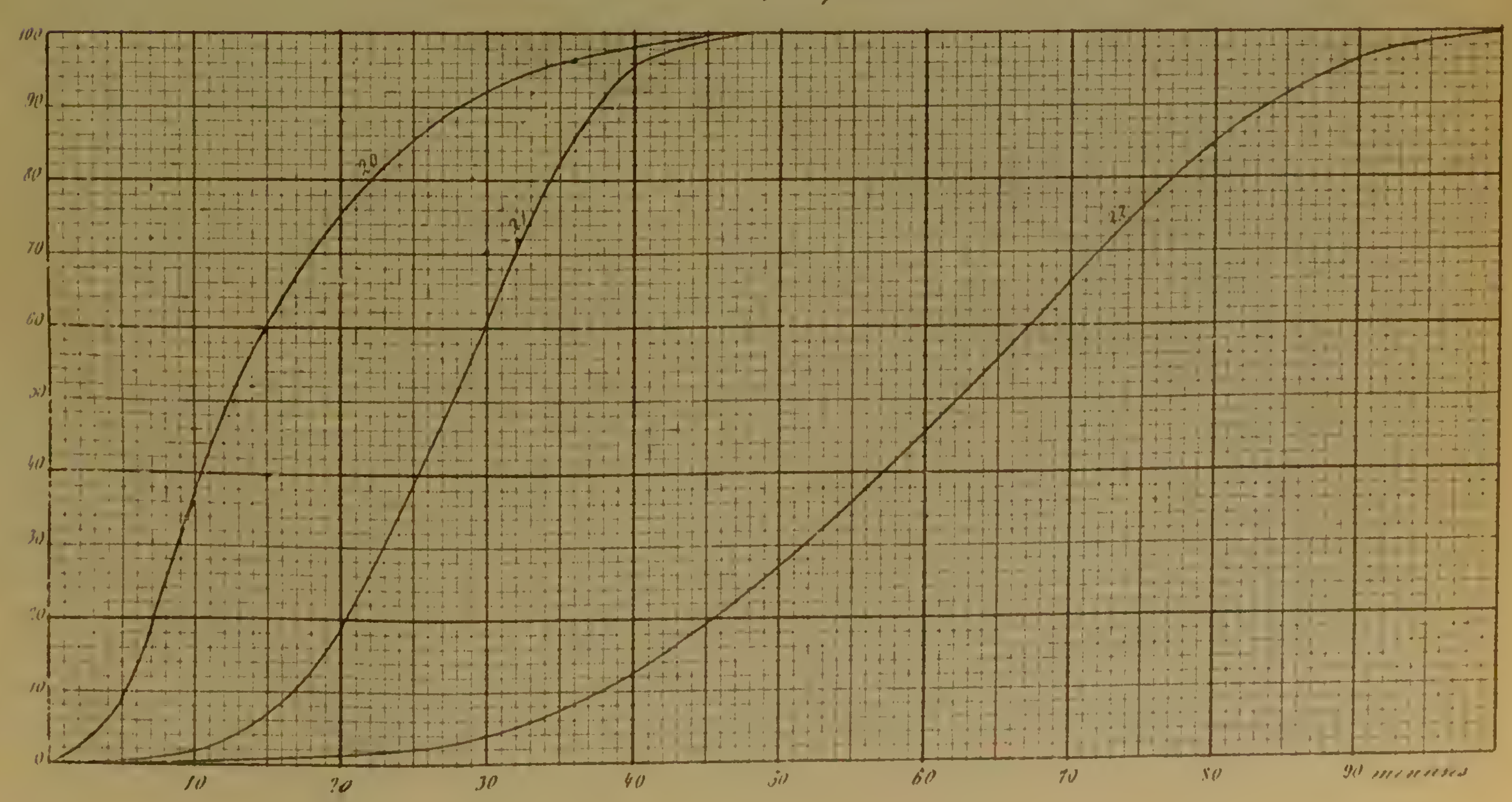
t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
4	0,8	0,4
6	2,6	1,2
7	4.3	1,9
8	6,4	2,8
9	9,0	4,0
10	12.3	5,5
11	16,5	7,3
12	21,6	9,6
13	27,7	12,3
14	36,9	16,4
15	13,1	19.1
16	52,1	23,1
17	61,8	27,4
18	72,0	31.9
19	83,1	36,8
20	94,7	42,0
21	106,9	47,4
22	119,4	52,9
23	132,1	58,6
24	144,7	64,1
25	157,1	69,6
26	169,3	75,1
27	180,6	80,1
28	191,0	84,7
29	200,4	88,8
30	208,7	92,5
31	215,4	95,5
32	220,0	97,5
33	222,5	98,6
34	224,0	99,3
35	224,8	99,6
36	225,3	99'87
37	225,5	99,95
39	225,6	100

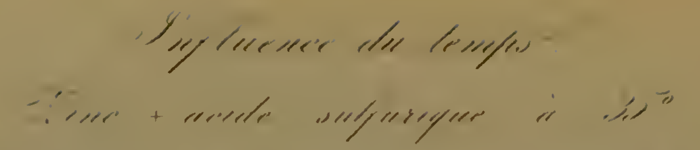
Influence du temps

Zinc + acide chlorhydrique à 0°



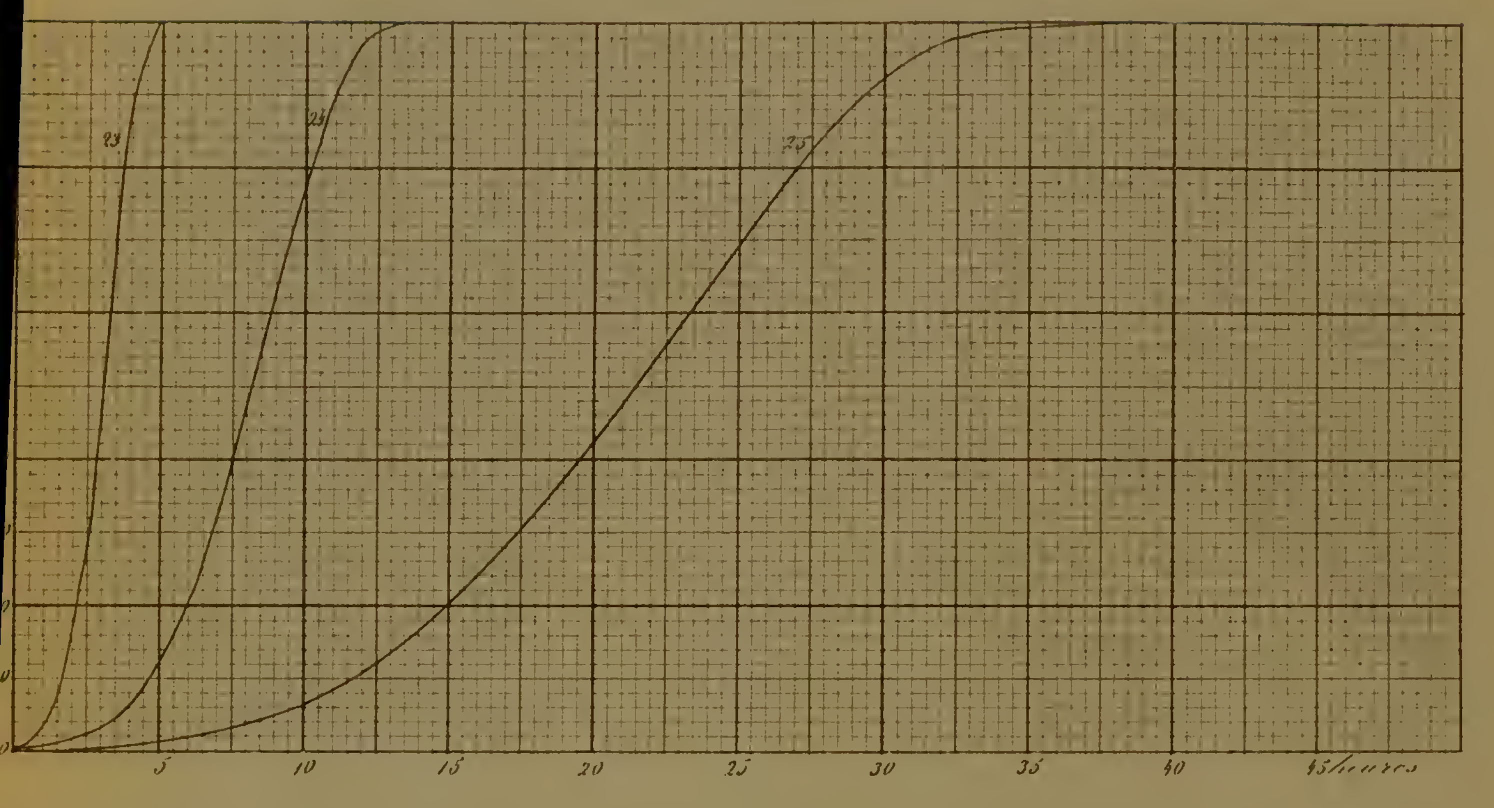
Zinc + acide sulfurique à 0°



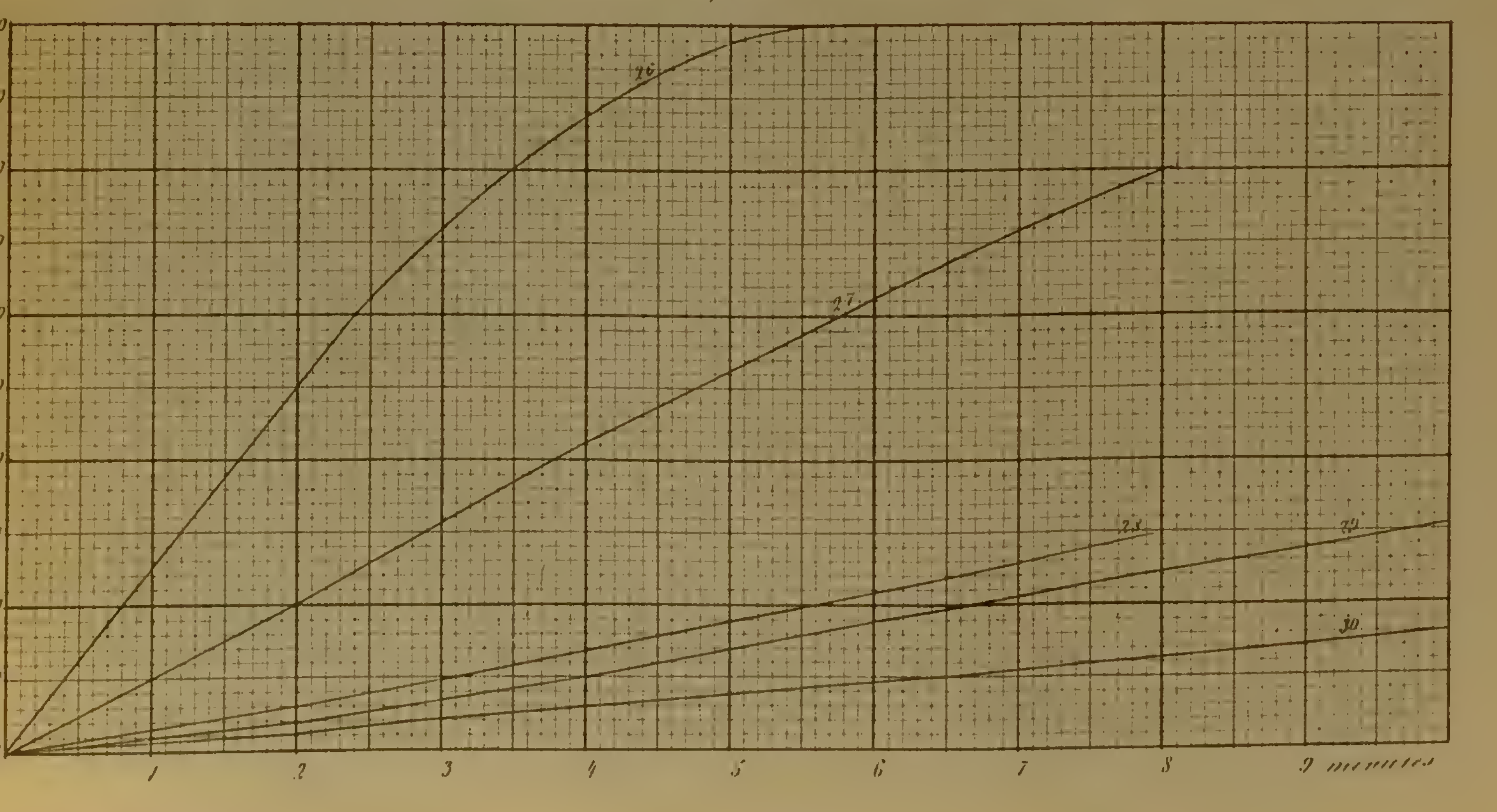


Influence du temps

Zinc + acide sulfurique à 35°



Fer + acide sulfurique à 18°



Fer + acide sulfurique à 18°.

(Séries n°s 26 à 30, voir Pl. VIII).

Série n° 26.

q = 75,68^gr; 100^mm de fer = 0,5452^gr;
M = 100^cc.

t. heures & minutes.	y. cc.	x. centièmes.
3^m	1,4	0,7
5	3,1	1,4
8	5,7	2,6
10	7,5	3,5
15	12,2	5,6
20	17,0	7,9
25	22,1	10,2
30	26,9	12,4
33	29,9	13,8
35	31,9	14,7
39	35,8	16,5
41	40,8	18,8
45	41,9	19,4
50	46,6	21,5
55	51,4	23,7
1^h 1^m	57,0	26,3
— 5	60,8	28,1
— 10	65,3	30,2
— 20	74,4	34,4
— 22	76,1	35,2
— 24	77,9	36,0
— 25	78,8	36,4
— 30	83,2	38,4
— 35	87,8	40,6
— 39	91,4	42,2
— 40	92,2	42,6
— 45	96,6	44,6
— 50	101,0	46,7
— 55	105,0	48,5
2^h 0^m	109,2	50,4
— 8	115,7	53,4
— 15	121,5	56,1
— 25	129,7	59,9
— 35	137,5	63,5
— 45	144,9	66,9
— 55	151,9	70,2
3^h 0^m	155,2	71,7
3^h 0^m	155,2	71,7
— 5	158,2	73,2
— 15	161,6	76,0
— 35	176,3	81,4
— 50	184,2	85,1
— 58	188,1	86,9
4^h 4^m	190,9	88,2
— 14	195,5	90,3
— 34	203,2	93,9
— 44	206,5	95,4
— 50	208,2	96,2
5^h 0^m	210,9	97,4
— 5	211,9	97,9
— 15	213,9	98,8
— 25	215,1	99,4
— 30	215,5	99,5
— 40	216,1	99,82
— 45	216,2	99,86
— 50	216,3	99,91
6^h 0^m	216,4	99,96
—	216,5	100

Série n° 27.

q = 38,28^gr; 100^mm de fer = 0,5171^gr;
M = 100^cc.

t. heures & minutes.	y. cc.	x. centièmes.
2^m	0,2	0,1
5	0,7	0,3
7	1,2	0,6
10	2,0	1,0
15	3,5	1,7
20	5,1	2,4
25	6,8	3,2
30	8,6	4,1
35	10,4	4,9
45	14,1	6,7
1^h 0^m	19,6	9,3
— 15	25,1	11,9
— 35	32,8	15,6
1^h 35^m	32,8	15,6
— 40	34,7	16,5
— 45	36,5	17,3
2^h 2^m	43,2	20,5
— 32	55,5	26,3
— 49	61,9	29,3
3^h 9^m	69,7	33,0
— 15	72,0	34,1
— 20	73,9	35,0
— 40	81,4	38,6
4^h 20^m	95,6	45,3
— 30	99,3	47,1
— 40	103,2	48,9
— 49	106,4	50,4
— 56	108,6	51,5
5^h 8^m	112,7	53,4
— 15	115,1	54,6
— 30	120,2	57,0
— 45	125,0	59,3
6^h 0^m	130,2	61,7
— 20	136,9	64,9
— 27	139,1	65,9
— 33	141,3	67,0
— 40	143,6	68,1
7^h 10^m	153,5	72,8
— 30	160,1	75,9
— 50	165,9	78,6
— 56	167,7	79,5
— 57^m	168,0	79,6
12^h 0	202,8	96,1
— 12	204,4	96,9
— 17	205,0	97,2
	211,0	100

Série n° 28.

q = 20,0^gr; 100^mm de fer = 0,5411^gr;
M = 95^cc.

t. heures & minutes.	y. cc.	x. centièmes.
10^m	0,2	0,1
15	0,4	0,2

t	y.	x.
15m	0,4	0,2
20	0,7	0,3
30	1,3	0,6
50	3,2	1,5
1h 10m	5,4	2,6
— 15	6,0	2,9
— 20	6,7	3,2
— 35	8,5	4,1
— 40	9,0	4,3
— 45	9,7	4,6
— 55	11,0	5,2
2b 5m	12,4	4,9
— 15	14,0	6,7
— 25	15,5	7,4
— 35	17,1	8,1
— 45	18,4	8,8
3h 0m	20,3	9,7
— 10	21,5	10,2
— 30	24,1	11,5
4h 35m	33,1	15,8
5h 11m	37,8	18,0
— 18	38,8	18,5
— 36	41,2	19,6
— 41	42,1	20,0
— 56	44,2	21,0
6h 1m	45,0	21,4
— 21	47,9	22,8
— 35	50,1	23,8
— 45	51,5	24,5

6h 51m le filet restant a été enlevé; son poids était de 0,108gr = 75,5 p. c.

Série n° 29.

q = 9,46gr; 100mm de fer 0,5444gr; M = 300cc.

t. heures & minutes.	y. cc.	x. centièmes
15m	0,2	0,1
30	0,9	0,4
45	1,8	0,8
1h 0	3,0	1,3
— 30	5,7	2,6
2h 0m	8,8	4,0
— 30	12,0	5,5
3h 30	19,1	8,7
4h 0m	22,8	10,4
— 36m	27,2	12,4
5h 10m	35,1	16,0
6h 15m	39,6	18,0
— 45	43,1	19,8
7h 10m	47,0	21,4
— 30	49,4	22,5
8h 10m	54,3	24,7
— 40	58,2	26,5
9h 13m	62,3	28,4
10h 0m	67,8	30,9
11h 6m	74,2	33,8
12h 33m	83,5	38,0
13h 33m	90,2	41,0
14h 33m	96,6	44,0
— 53	99,9	45,5

t.	y.	x.
14h 53m	99,9	45,5
16h 26m	110,5	50,3
17h 47m	119,5	54,4
19h 11m	128,6	58,5
20h 49m	139,2	63,3
21h 49m	145,2	66,1

Le filet restant a été enlevé; son poids était de 0,1850gr = 34,0 p. c.

Série n° 30.

q = 4,72gr; 100mm du fer n° a = 0,5456gr; M = 200cc.

t.	quantités de fer inaltérées.	x. centièmes.
0	0,5456gr	
1h 34m	0,5346 -	2,0
4h 44m	0,5078 -	6,9
6h 44m	0,4903 -	10,1
9h 41m	0,4598 -	15,7
21h 14m	0,3351 -	38,6
24h 14m	0,2995 -	45,1
31h 14m	0,2113 -	61,3
36h 54m	0,1415 -	74,1

A chaque indication de temps t le filet de fer a été enlevé et pesé.

Zinc + acide sulfurique + sulfate de zinc à 18°.

(Séries nos 31 à 38, voir Pl. IX).

Dans la solution du n° 12a nous avons plongé un nouveau filet de zinc; la réaction achevée, nous y avons plongé un nouveau filet et ainsi de suite pour les séries nos 31 à 38.

Série n° 31.

100mm de zinc (0,5939gr) plongé dans l'acide qui restait de l'essai n° 12a où q était = 9,16gr; M = 100cc.

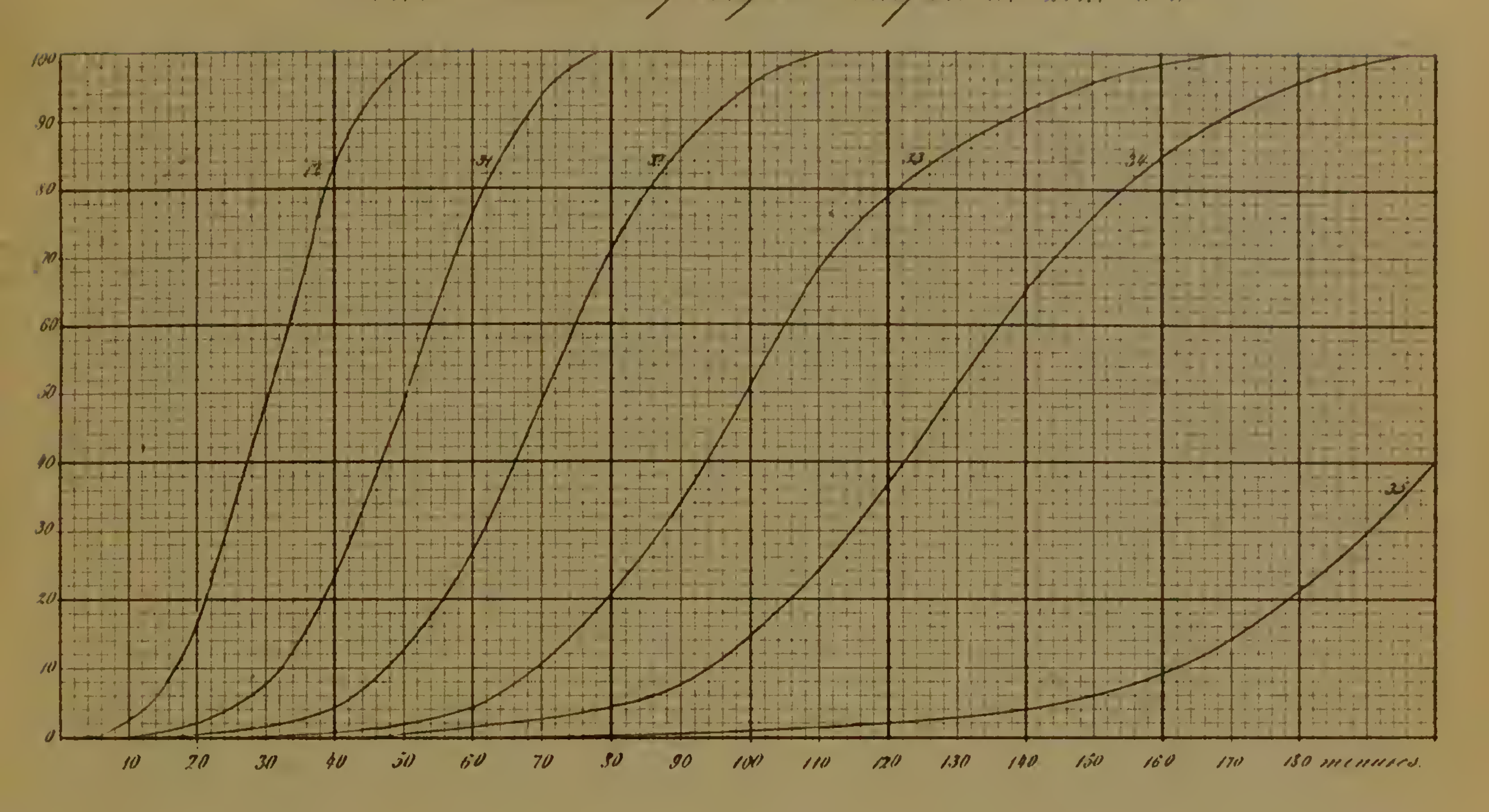
t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
3m	0,05	0,02
9	0,4	0,15

t.	y.	x.
9m	0,4	0,15
16	1,6	0,7
18	2,4	1,0
20	3,4	1,5
26	8,8	3,8
27	10,6	4,6
29	14,0	6,1
33	23,9	10,4

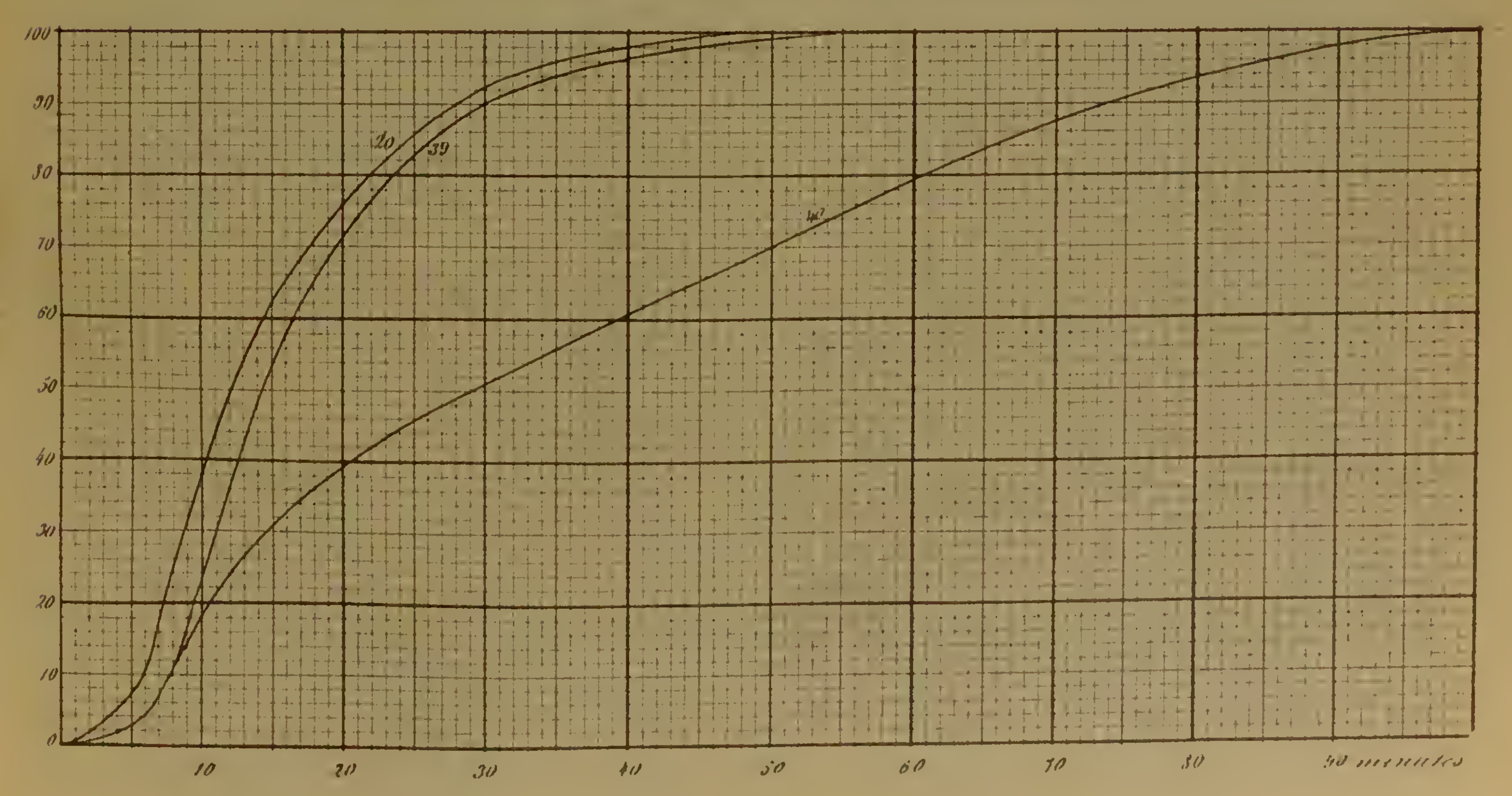
t.	y.	x.
33m	23,9	10,4
34	26,8	11,7
35	29,9	13,1
37	37,4	16,4
38	41,6	18,2
39	45,8	20,0
40	50,1	21,9
41	54,9	24,0

Influence du temps

Zinc + acide sulfurique + sulfate de zinc à 18°

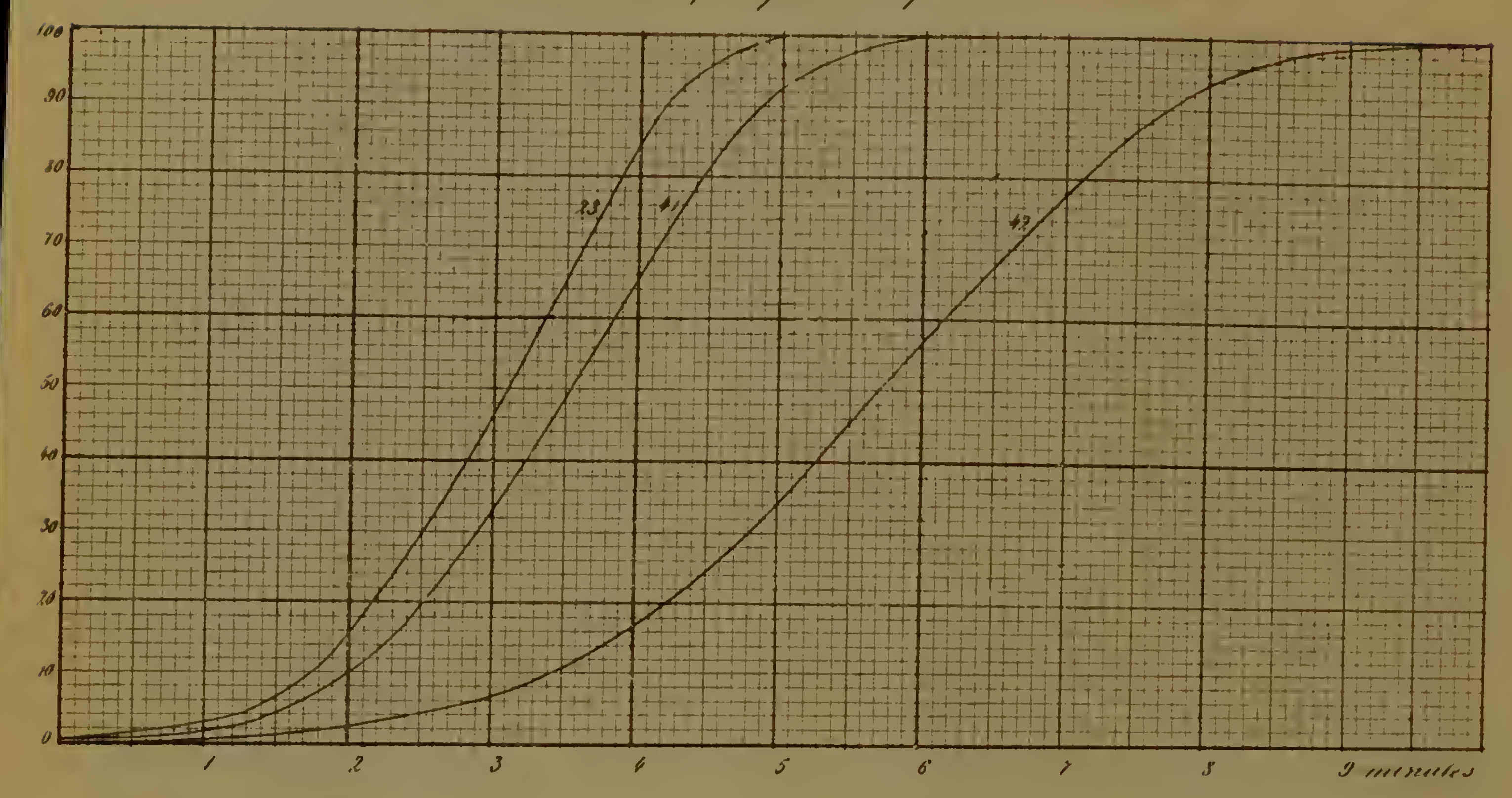


Zinc + acide sulfurique + sulfate de zinc à 0°.

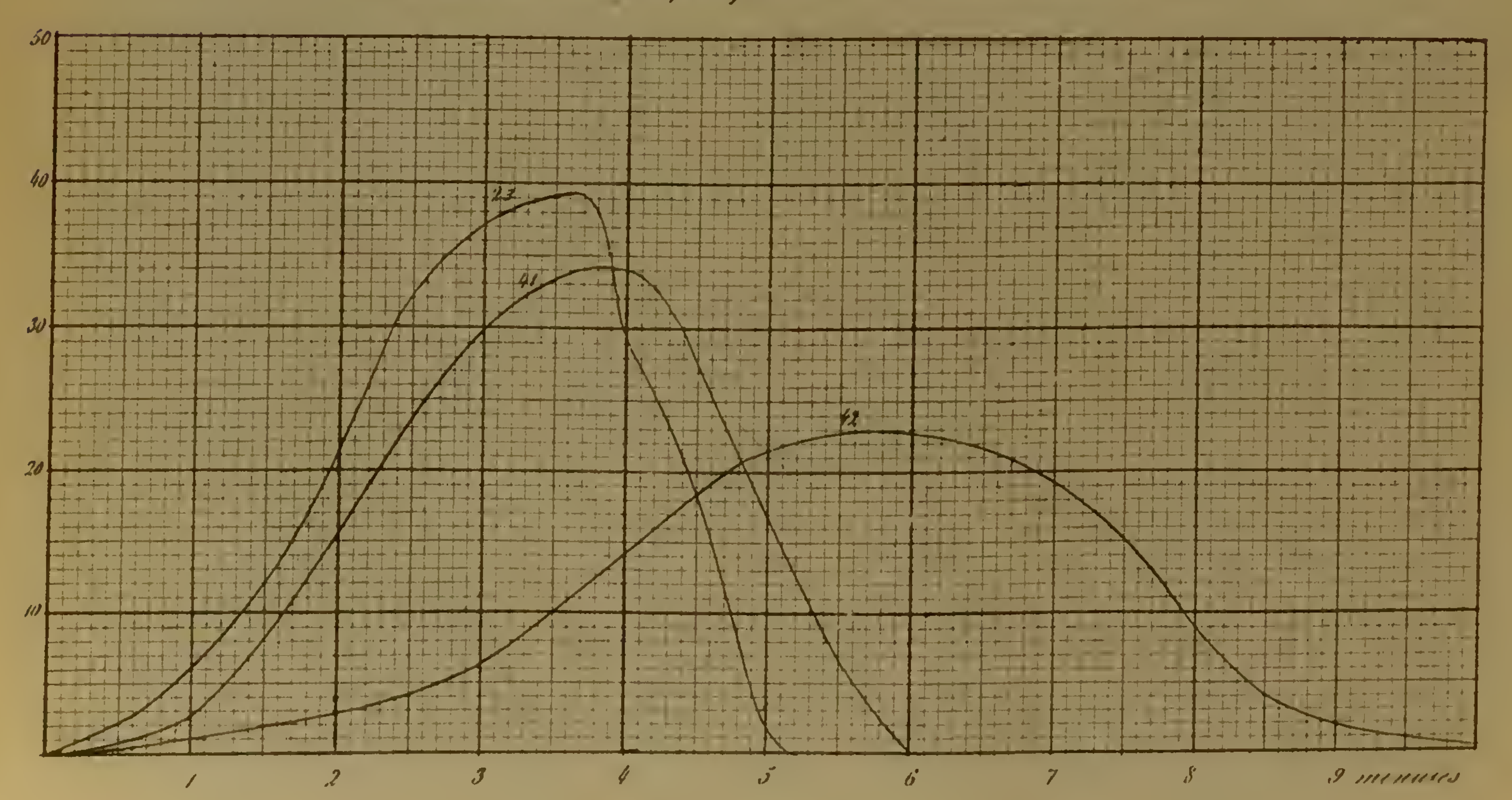


Influence du temps

Zinc + acide sulfurique + sulfate de zinc à 35°



Représentation graphique de la vitesse relative à 35°



t.	y.	x.
41m	54,9	24,0
44	70,5	30,8
45	76,1	33,3
46	82,2	35,9
47	88,6	38,7
48	96,0	42,0
49	102,4	44,8
50	109,1	47,7
52	122,5	53,5
53	129,6	56,6
54	136,5	59,7
55	143,5	62,7
56	150,4	65,7
58,5	167,1	73,0
59	170,4	74,5
59,5	173,6	75,9
60	176,7	77,2
61	182,9	79,9
63	193,8	84,7
65,5	204,0	89,2
66,5	207,7	90,8
67	209,4	91,5
68	212,3	92,8
69	215,1	94,0
70	217,7	95,2
72	222,1	97,1
74	225,4	98,5
76	227,7	99,5
78	228,8	100

Série n° 32.

100mm de zinc (0,5983gr.) dans la solution précédente.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
8m	0,1	0,04
18	0,5	0,2
33	3,8	1,7
35	5,0	2,2
40	9,5	4,2
46	19,2	8,4
52	34,6	15,1
53	37,4	16,4
54	40,5	17,7

t.	y.	x.
54m	40,5	17,7
55	44,0	19,3
62	71,8	31,4
63	76,3	33,4
63,5	78,6	34,4
64	81,0	35,5
65	85,8	37,8
70	110,8	48,5
72	121,4	53,1
72,5	124,0	54,3
73	126,7	55,5
78	153,1	67,0
79	157,9	69,1
80	162,8	71,3
81	167,3	73,2
82	171,4	75,0
87	187,5	82,1
91	197,5	86,5
93	202,3	88,6
95	206,8	90,5
97	210,9	92,3
102	219,7	96,2
106	224,5	98,3
108	226,3	99,1
110	227,6	99,7
111	228,1	99,9
112	228,4	100

Série n° 33.

100mm de zinc (0,6028gr) dans la solution précédente.

t. minutes.	y. cc.	y. centièmes.
20m	0,1	0,04
50	3,6	1,6
51	4,1	1,8
52	4,6	2,0
58	7,7	3,3
59	8,5	3,7
76	34,5	14,9
78	39,7	17,1
79	42,4	18,3
81	48,1	20,8

t.	y.	y.
81m	48,1	20,8
89	74,7	32,2
91	82,3	35,5
92	86,2	37,2
93	90,1	38,9
101	123,2	53,2
102	127,5	55,0
105	140,2	60,5
107	148,5	64,1
111	163,1	70,5
112	166,6	71,9
113	169,6	73,2
114	172,4	74,4
121	187,2	80,8
127	196,9	85,0
132	203,3	87,7
133	204,2	88,1
133,5	204,7	88,3
135,5	206,7	89,2
139,5	210,6	90,9
150,5	220,7	95,3
158,5	227,0	97,8
166,5	230,9	99,7
170,0	231,7	100

Série n° 34.

100mm de zinc (0,6049gr) dans la solution précédente.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
44m	0,7	0,3
69	4,2	1,8
74	6,1	2,7
95	21,9	10,8
96	26,3	11,4
102	37,1	16,1
103	39,2	17,1
105	43,6	19,0
113	63,5	27,6
115	69,0	30,0
117	74,9	32,6
118	77,9	33,9
120	84,0	36,5
126,5	104,8	45,6

t.	y.	x.
126,5ᵐ	104,8	45,6
128,5	111,3	48,4
130,5	118,2	51,4
132,5	125,2	54,5
133,5	128,7	56,0
134,5	132,1	57,5
136,5	138,8	60,4
138,5	145,3	63,2
142,5	157,2	68,4
143,5	159,9	69,6
146,5	167,4	72,8
148,5	171,9	74,7
159,5	194,8	84,7
161,5	198,4	86,3
168,5	209,6	91,2
170,5	212,4	92,4
177,0	220,3	95,8
178	221,4	96,3
181	224,2	97,5
185	227,1	98,8
186	227,7	99,0
188	228,7	99,5
194ᵐ	229,9	100

Série n° 35.

100ᵐᵐ de zinc (0,6049ᵍʳ) dans la solution précédente.

t. minutes.	y. cc.	x. centièmes.
82ᵐ	0,6	0,3
89	0,9	0,4
98	1,5	0,7
115	2,6	1,2
129	6,0	2,6
143	11,0	4,9
145	11,8	5,3
155	18,1	8,1
168	29,2	13,0
172	35,2	15,7
173	36,6	16,3
175	39,4	17,5
179	45,4	20,2
183	52,1	23,2
183 ᵐ	52,1	23,2
187	59,6	26,5
193	71,8	32,0
194	74,0	33,0
198	83,2	37,1
203	95,5	42,5
209	110,9	49,4
210	113,6	50,6
211	116,3	51,8
216	130,3	58,0
217	133,2	59,3
222	146,9	65,4
224	152,3	67,8
225	155,0	69,0
227	160,4	71,4
237	184,4	82,1
239	188,6	84,0
241	190,7	84,9
249	205,1	91,4
251	208,2	92,7
265	222,1	98,9
267	223,0	99,3
270	224,1	99,8
273	224,5	100

Série n° 36.

100ᵐᵐ de zinc (0,6033ᵍʳ) dans la solution précédente.

t. minutes.	y. cc.
190ᵐ	2
205	6,5
210	8,5
222	14,2
265	53,2
279	74,8
284	83,3
285	85,1
304	119,3
305	121,0
312	132,9
. . .	. . . .
. . .	. . . .

Série n° 37.

100ᵐᵐ de zinc (0,6013ᵍʳ) dans la solution précédente.

t. minutes.	y. cc.
230ᵐ	0,35
260	0,4
330	0,6
507	5,8
517	6,8
534	8,8
554	12,2
593	22,9
615	32,1
619	34,3
623	36,6
625	37,8
641	48,0
698	96,5
700	98,7
702	101,0
704	103,0
706	105,1
710	109,1
715	113,7
726	123,3
737	130,8
738	131,4
739	131,9
760	140,6
765ᵐ	142,5
. . .	. . . .
. . .	. . . .

Série n° 38.

(Cette série a été tirée graphiquement de 72 observations; à cause des variations de la température il faut la regarder comme approximative).

100ᵐᵐ de zinc (0,5426ᵍʳ) dans la solution de l'essai précédent.

t. heures.	y. cc.	x. centièmes.
16,8ʰ	2,1	1
22,4	4,2	2

t.	y.	x.	t.	y.	x.	t.	y.	x.
22,4^h	4,2	2	47,3^h	42,0	20	108,1^h	168	80
28,4	8,4	4	56,8	63,0	30	122,6	189	90
29,4	10,5	5	65,8	84,0	40	133,8	199,5	95
33,7	16,8	8	75,4	105	50	140,8	203,7	97
36,4	21,0	10	85,5	126	60	145,8	205,8	98
42,2	31,5	15	95,5	147	70	170,5^h	210,0	100
47,3	42,0	20	108,1	168	80			

Zinc + acide sulfurique + sulfate de zinc à 0°.

(Séries n°s 39 et 40, voir Pl. IX).

Série n° 39.

100^{mm} de zinc (0,6033^{gr}) ont été déposés dans la solution de l'essai n° 20, où q était = 38,28^{gr} et M = 100^{cc}.

t. minutes.	y. cc. à 18°.	x. centièmes.
4^m	1,4	0,6
5	4,1	1,8
6	8,4	3,8
7	14,7	6,6
8	22,5	10,5
9	34,6	15,5
10	47,9	21,4
11	63,3	28,3
12	79,5	35,6
12,5	87,1	39,0
13,5	101,1	45,2
14	107,5	48,1
15	117,7	52,6
16	127,2	56,9
17	136,2	60,9
18	141,4	64,6
20	158,9	71,1
22	171,3	76,6
24	182,1	81,4
26	190,9	85,4

t.	y.	x.
26^m	190,9	85,4
27	194,7	87,1
28	197,9	88,5
30	203,0	90,8
33	208,2	93,1
34	209,8	93,8
37	213,8	95,6
40	216,9	97,0
44	220,1	98,4
46	221,3	99,0
49	222,6	99,6
52	223,2	99,8
54,5^m	223,6	100

Série n° 40.

100^{mm} de zinc (0,6024^{gr}) ont été plongés dans la solution de l'essai précédent.

t. minutes.	y. cc à 18°.	x. centièmes.
5	3,7	1,6
9	29,8	13,0
10	38,8	16,9

t.	y.	x.
10	38,8	16,9
11	47,8	20,9
12	55,5	24,2
13	61,8	27,0
14	67,3	29,4
15	72,1	31,5
17	79,7	34,8
19	86,2	37,6
21	92,3	40,3
23	98,2	42,9
26	106,8	46,6
27	109,3	47,7
28	111,7	48,8
32	121,1	52,9
38	135,0	59,0
45	150,7	65,8
55	171,7	75,0
57	175,8	76,8
67	194,8	85,1
69	198,2	86,6
78	211,4	92,3
89	223,0	97,4
98	227,8	99,5
102	228,6	99,8
106	228,9	99,98
108^m	229,0	100

Zinc + acide sulfurique + sulfate de zinc à 35°.

(Séries nos 41 et 42, voir Pl. X).

Série n° 41.

100mm de zinc (0,5997gr) ont été plongés dans la solution du n° 26, où q était = 38,28gr et M = 100cc.

t. minutes.	y. cc à 18°.	x. centièmes.
$\frac{3}{6}^{m}$	1,5	0,7
1	1,5	2,0
$1\frac{2}{6}$	7,3	3,2
$1\frac{3}{6}$	11,1	4,8
$1\frac{5}{6}$	18.3	8,0
2	23,5	10,2
$2\frac{1}{6}$	30.1	13,1
$2\frac{3}{6}$	44,1	19,2
$2\frac{4}{6}$	54,1	23,5
$2\frac{5}{6}$	65,1	28,3
3	75,1	32.7
$3\frac{1}{6}$	87,1	37,9
$3\frac{3}{12}$	93,1	40,5
$3\frac{3}{6}$	112.1	48,8
$3\frac{4}{6}$	125,1	54,4
$3\frac{5}{6}$	139.1	60,5
4	151,1	65,7
$4\frac{1}{6}$	164.1	71,1
$4\frac{2}{6}$	175,1	76,2
$4\frac{3}{6}$	186,1	81,0
$4\frac{3}{6}^{m}$	186,1	81,0
$4\frac{4}{6}$	196,6	85.5
$4\frac{5}{6}$	205,1	89,2
$5\frac{1}{6}$	218,1	94,9
$5\frac{2}{6}$	223,1	97,0
$5\frac{3}{6}$	226,1	98,4
$5\frac{4}{6}$	228,3	99,3
6^{m}	229,9	100

Série n° 42.

100mm de zinc (0,600gr) dans la solution précédente.

t. minutes.	y. cc à 18°.	x. centièmes.
$\frac{5}{6}^{m}$	0,8	0,3
$1\frac{1}{6}$	1,6	0,7
$2\frac{1}{6}$	6,7	2,9
$2\frac{3}{6}$	9.4	4,0
3	15,4	6,6
$3\frac{3}{6}$	24,6	10,6
$3\frac{4}{6}$	28.6	12,3
4	38,6	16,6
$4\frac{3}{6}$	57,6	24,8
$4\frac{4}{6}$	65,4	28.1
$4\frac{4}{6}$	65,4	28,1
5	84,9	35,2
$5\frac{1}{6}$	89,9	38,7
$5\frac{2}{6}$	98,4	42,3
$5\frac{4}{6}$	115,4	49,6
$5\frac{5}{6}$	123,9	53,3
6	133.4	57,4
$6\frac{1}{6}$	141,9	61,0
$6\frac{2}{6}$	149,9	64,5
$6\frac{3}{6}$	158.4	68,1
$6\frac{4}{6}$	166,4	71,6
$6\frac{5}{6}$	174,9	75,2
7	182,9	78,6
$7\frac{1}{6}$	189,9	81,6
$7\frac{2}{6}$	196.9	84,7
$7\frac{3}{6}$	202,7	87,2
$7\frac{5}{6}$	213,3	91,7
8	218,1	93,8
$8\frac{1}{6}$	221.7	95.3
$8\frac{2}{6}$	224,5	96,5
$8\frac{5}{6}$	229,4	98,6
9	230,2	99,0
$9\frac{1}{6}$	230,8	99,3
$9\frac{3}{6}$	231,7	99,6
$9\frac{5}{6}$	232,3	99,9
10^{m}	232,6	100

Dans toutes les séries du § 6 on a employé le zinc n° a.

§ 7.

Influence de la nature et de la quantité de l'acide.

(Séries nos 1 à 15, voir Pl. XI, XII et XIII).

Série n° 1.

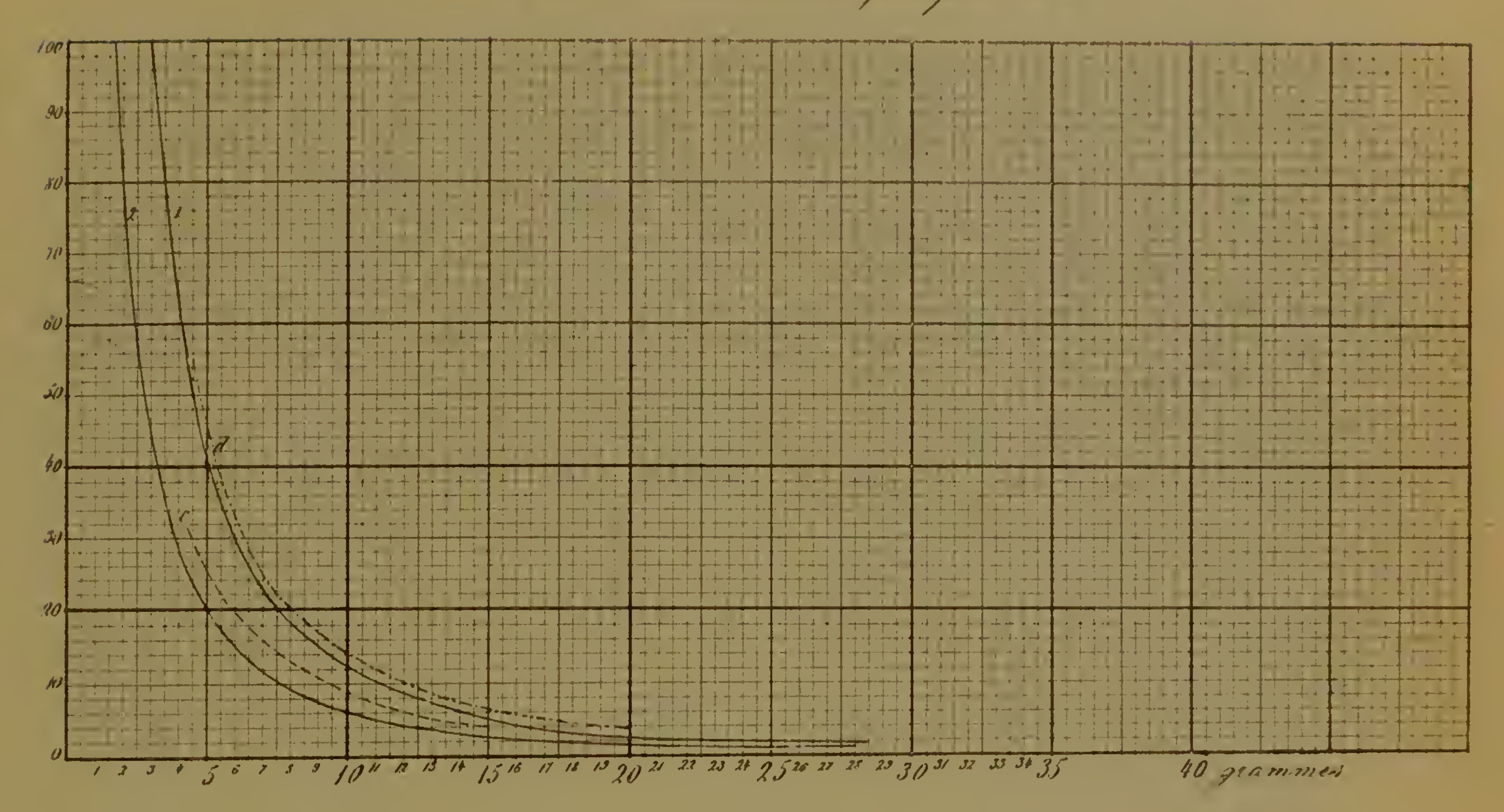
100mm du zinc n° a + acide chlorhydrique.

q. acide.	T. temps.	V. vitesse.	D. densité.
28,15gr	1,5m	66,67	1,1267
14,28	5,6	17,86	1.0654
9,54	13,0	7,69	1,0445
9,54	13,0	7,69	1,0445
7,63	18,7	5,35	1,0358
7,14	22,1	4,52	1,0325
5,75	32	3.125	1,0274
4,76	43,8	2,283	1,0230
2,845	118,8	0,841	1,0138

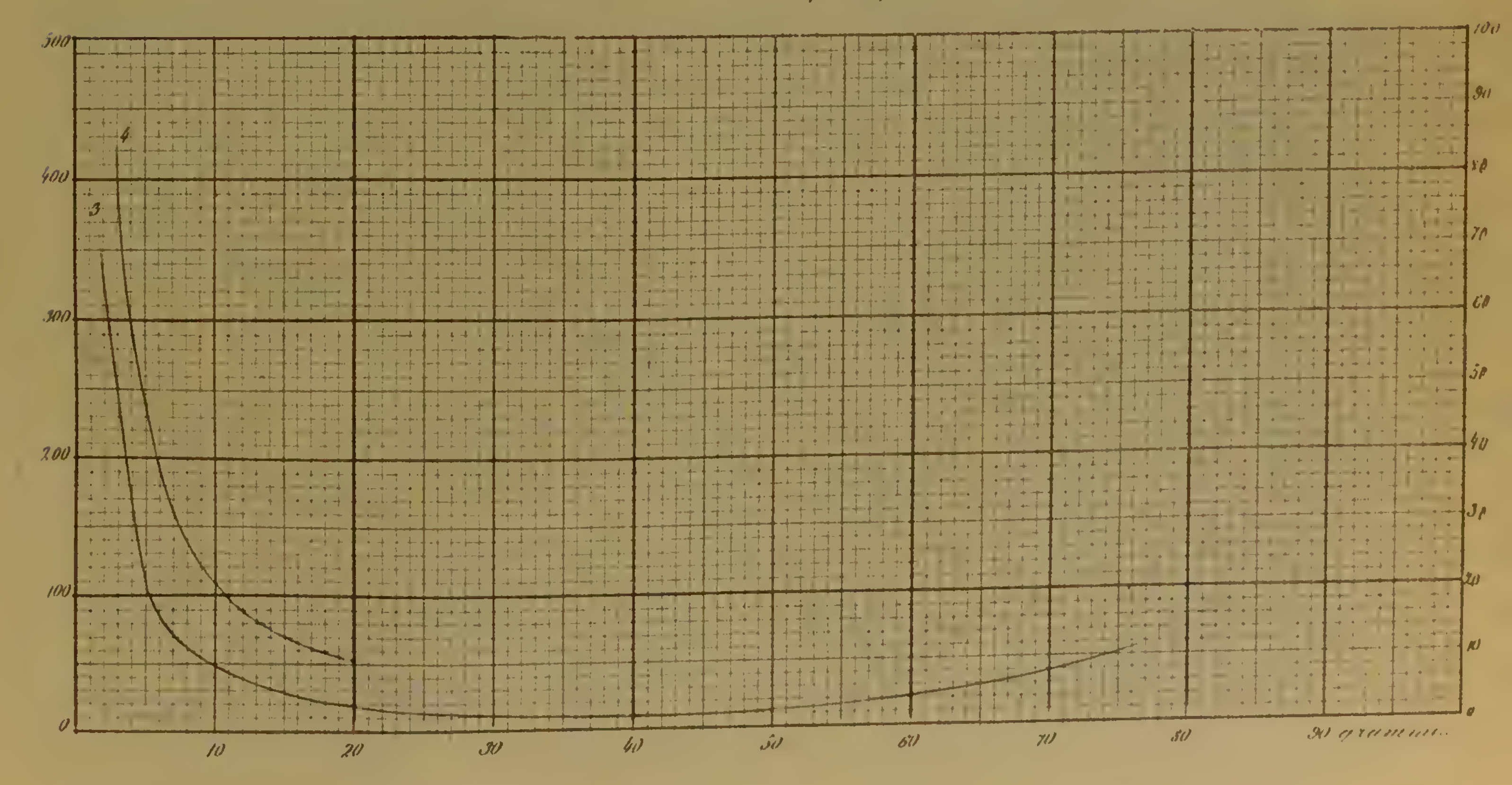
M = 250cc.

Influence de la quantité de l'acide.

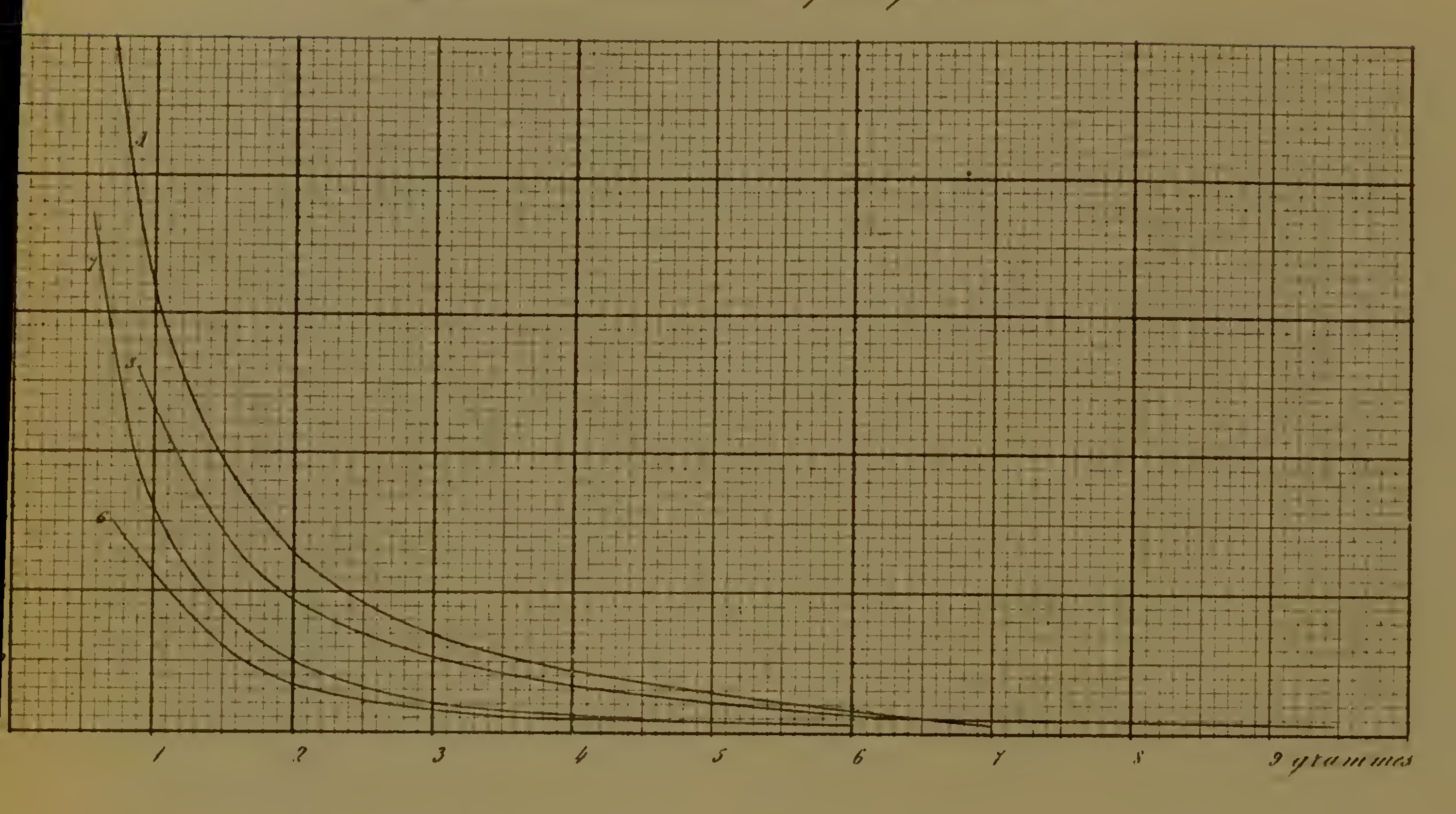
Zinc + acide chlorhydrique à 18°



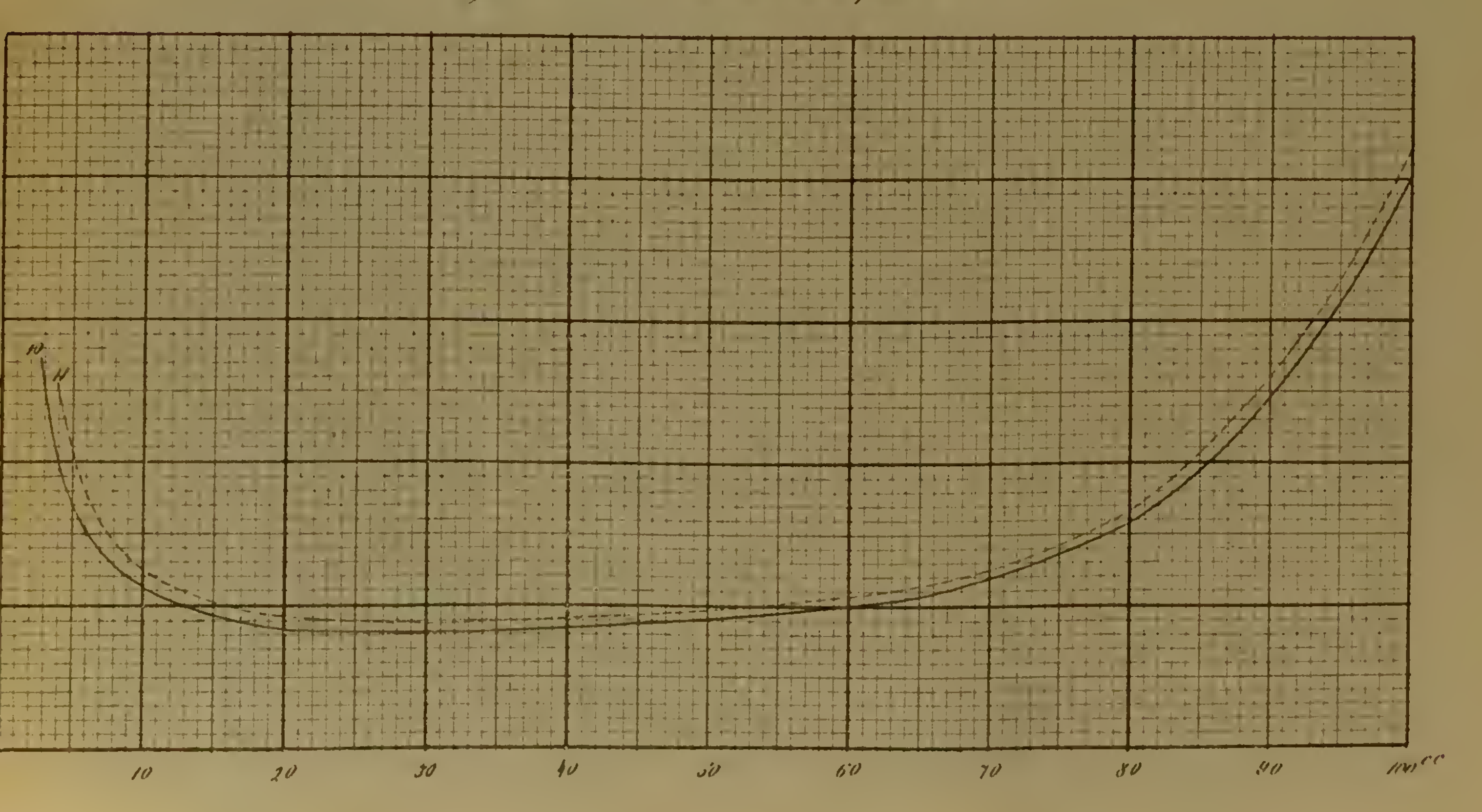
Zinc + acide sulfurique à 18°



Influence de la quantité de l'acide
Magnésium + acide chlorhydrique à 18°
Magnésium - acide sulfurique à 18°



Magnésium - acide acétique à 18°.



Série n.° 2.

100mm du zinc n⁰ b + acide chlorhydrique.

q. acide.	T. temps.	V. vitesse.	D. densité.	M. volume.
28,08gr	0,75m	133,33		50cc
14,28	3,15	31,75	1,0654	50
9,55	7,0	14,29	1,0415	50
5,72	15,65	6,39	1,0272	50
4,76	22,6	4,42	1,0230	50
3,41	35,85	2,79	1,0172	100
1,67	97,5	1,026	1,0089	100
0,578	460	0,217	1,0028	250

Série n° 3.

100mm du zinc n⁰ a + acide sulfurique.

q.	T.	V.	D.
174,57gr	∞	0,00	1,8376
75,68	52m	1,92	1,4238
53,28	11,4	8,77	1,3063
38,28	11	9,09	1,2260
29,14	13	7,69	1,1771
20,00	22,5	4,41	1,1280
9,46	53,3	1,876	1,0640
4,72	121	0,826	1,0308
1,89	380	0,263	1,0131

M = 100cc.

Série n° 4.

100mm du zinc n⁰ b + acide sulfurique.

q.	T.	V.	D.
19,68gr	11,3m	8,85	1,1213
10,53	20,7	4,83	1,0662
7,52	29,5	3,39	1,0481
4,54	51	1,961	1,0296
3,03	81	1,235	1,0208
0,93(1)	370	0,270	1,0063

M = 100cc.

(1) M = 250cc.

Série n° 5.

100mm du zinc n⁰ b + acide acétique.

q.	T.	V.
50cc	2880m	0,035
25	1860	0,054
12	4320	0,023
8	6480	0,015

M = 100cc.

Les valeurs de T et de V sont incertaines.
q est exprimé en cc; 1cc = 1,0586gr.

Série n° 6.

100mm du magnésium n⁰ a + acide chlorhydrique.

q.	T.	V.	D.
5,72gr	1,04	96,15	
2,79	4,075	24,54	1,0136
2,234	6,9	14,49	
1,397	13.25	7,55	1,0072
1,122	23,0	4,35	1,0052
0,838	27,1	3,69	1,0046

M = 250cc.

Série n° 7.

100mm du magnésium n⁰ b + acide chlorhydrique.

q.	T.	V.	D.	M.
5,78	1,175	85.11	1,0277	100
2,24	8,35	11,98	1,0110	100
1.39	20,5	4.88	1.0073	100
0,92	40,5	2,47	1.0048	100
0,84	42,5	2,35	1,0042	150
0,578	74,0	1.35	1,0028	150

Série n° 8.

100mm du magnésium n⁰ a + acide sulfurique.

q.	T.	V.	D
9,46	1,3	76,93	1,0640
3,784	7,5	13.33	1,0256
1,89	20 75	4,82	1,0136
0,946	48,25	2,072	1,0063

M = 100cc.

Série n° 9.

100mm du magnésium n° b + acide sulfurique.

q. acide.	T. temps.	V. vitesse.	D. densité.	M. volume.
7,343	1.5	66.67		100
3,80	7.0	14,29	1,0214	100
3,51	10,9	9.174	1,0200	100
1,885	27.25	3,67		100
1,46	40	2,50	1,0106	100
0,94	70	1,429	1,0064	250
0,1725	139	0,719	1,0033	250

Série n° 10.

100mm du magnésium n° a + acide acétique.

q.	T.	V.	D.
100cc	81	1,23	1,0586
40	17	5,88	1,0514
30	16,5	6,06	1,0408
20	16.6	6,02	1,0288
10	22	4.55	1,0152
6	29,8	3.36	1,0090
3	52,5	1,90	1,0042

M = 100cc.

Série n° 11.

100mm du magnésium n° b + acide acétique.

q.	T.	V.	D.
100cc	85	1,18	
80	33.25	3,01	1,0759
50	20	5.00	1,0622
20	18.9	5,29	1,0289
8	28	3,57	1,0125
4	17	2,13	1,0062

M = 100cc.

Série n° 12.

100mm du fer n° b + acide chlorhydrique.

q.	T.	V.	D.
28,45gr	250m	0,40	1,1267gr
14.28	830	0,12	1,0654
9,54	1120	0,089	1,0445
5,70	1640	0,061	1,0271

M = 250cc.

Série n° 13.

50mm de l'aluminium n° a + acide chlorhydrique.

q.	T.	V.
28,45gr	3.4m	29,4
14,28	14,5	6.9
9,54	36,0	2,78

M 250cc.

Série n° 14.

100mm de l'aluminium n° a + acide chlorhydrique.

q.	T.	V.
28,45gr	1.0m	25
14,28	15.9	6,29
8,44	54	1,85
5,70	104	0,96

M = 250cc.

Série n° 15.

100mm de l'aluminium n° b + acide chlorhydrique.

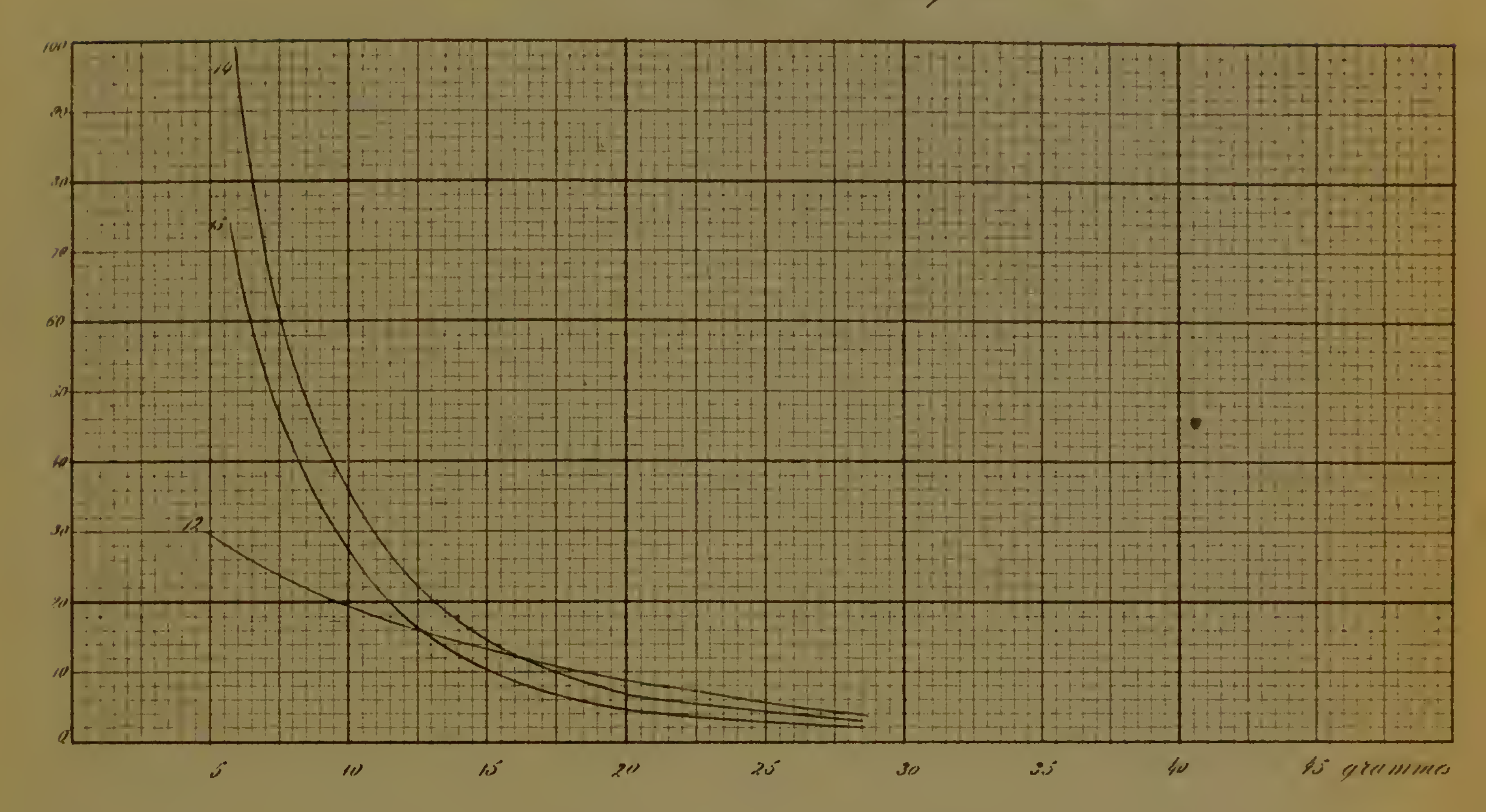
q.	T.	V.
28,08gr	2.9m	34.48
14,28	11.9	8,40
9,54	29.2	3.42
5,72	70,9	1,41

M = 250cc.

Influence de la quantité de l'acide

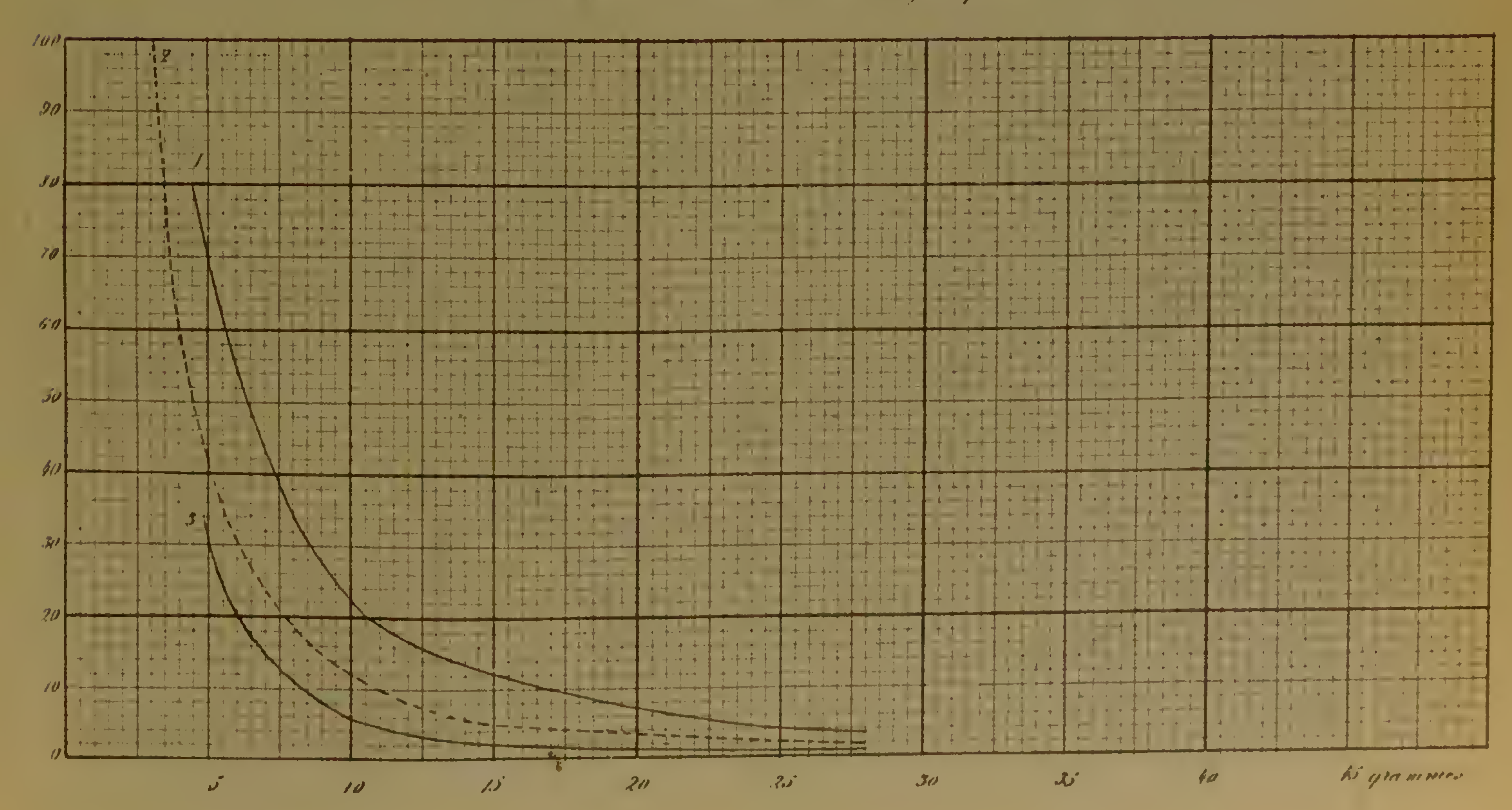
Fer + acide chlorhydrique à 18°

Aluminium + acide chlorhydrique à 15°



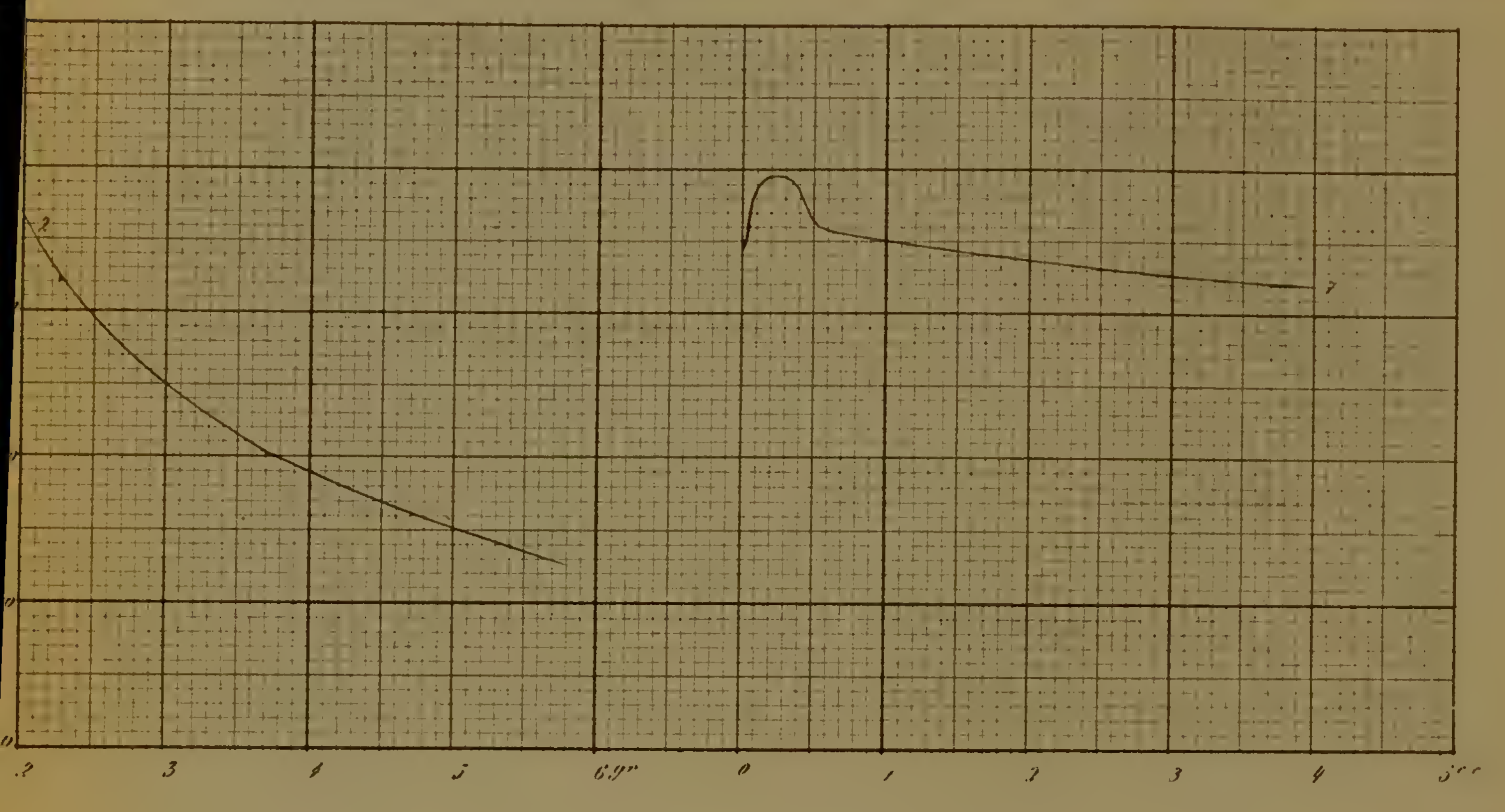
Influence de la température

Zinc + acide chlorhydrique

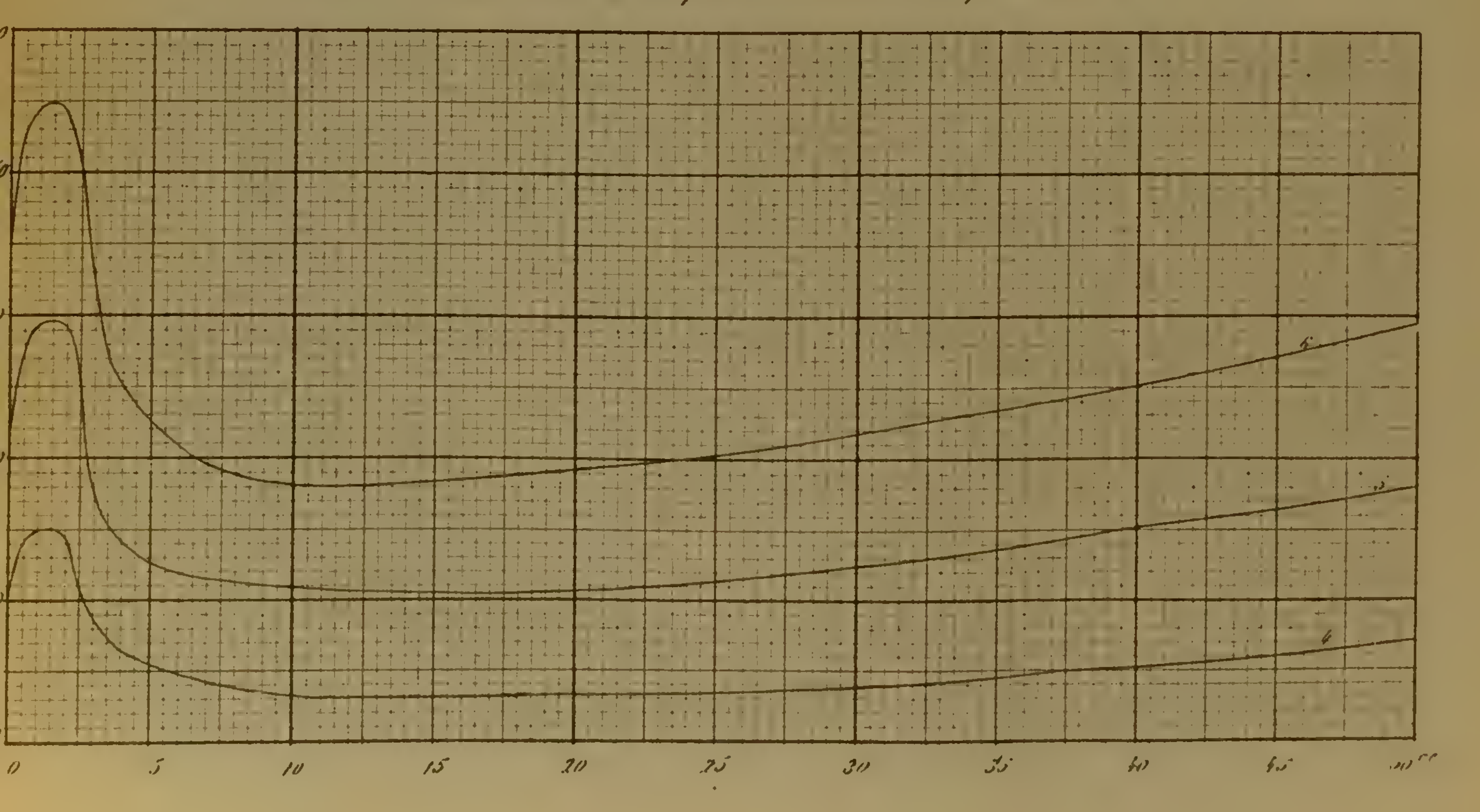


Influence d'un mélange de deux acides

Zn + acide sulfurique + acide chlorhydrique — Zn + acide sulfurique + acide acétique



Zinc + acide chlorhydrique + acide acétique à 18°



§ 8.

Influence de la nature et de la surface du métal.

(Séries n°s 1 à 4, voir Pl. XI).

Série n° 1.

250^{cc} d'acide chlorhydrique + 100^{mm} des métaux à 18^{0}.

q. acide chlorhydrique	T (temps). zinc n° *a.*	magnésium n° *a.*	aluminium n° *b.*	fer n° *b.*	V (vitesse). zinc n° *a.*	magnésium n° *a.*	aluminium n° *b.*	fer n° *b.*
28,45^{gr}	1,5^{m}	0,25^{m}	2,9^{m}	250^{m}	66,67	400	34,18	0,400
14,28	5,6	0,35	11,9	830	17,86	286	8,4	0,120
9,54	13,0	0,45	29,2	1120	7,69	222	3,42	0,089
5,70	33,0	1,04	70,9	1640	3,03	96	1,11	0,061

Série n° 2.

100^{cc} d'acide sulfurique + 100^{mm} des métaux à 18^{0}.

q. acide sulfurique.	T. zinc n° *a.*	magnésium n° *a.*	V. zinc n° *a.*	magnésium n° *a.*
9,46^{gr}	53,3^{m}	1,3^{m}	1,876	76,93
1,89	380	20,75	0,263	4,82

Série n° 3.

Acide chlorhydrique + zincs à 18^{0}.

(Voir Pl. XI n° 1, 2, c et d).

q.	T. n° *a.*	n° *b.*	n° *c.*	n° *d.*	V. n° *a.*	n° *b.*	n° *c.*	n° *d.*
28,4^{gr}	1,5^{m}	0,75^{m}	1,35^{m}	2,3^{m}	66,67	133,33	74,07	13,48
14,28	5,6	3,15	4,9	7,4	17,86	31,75	20,41	13,51
9,54	13,0	7,0	9,9	15,7	7,69	11,29	10,10	6,37
5,72	33,0	15,65	21,65	35,3	3,03	6,39	1,62	2,83
4,76	43,8	22,6	28,4	49,7	2,28	4,42	3,52	2,01
	M = 250^{cc}.	M = 50^{cc}.	M = 250^{cc}.	M = 250^{cc}.	Le poids de 100^{mm} des zincs divers = 0,6000^{gr}.	0,1214^{gr}	0,5094^{gr}	0,8674^{gr}

Série nº 4.

Acide sulfurique + zinc à 18°.

L.	M.	$100\frac{M}{L}$	T.	V.
Le titre de l'acide, q = 20,00gr.				
longueur du filet.	volume de la solution.	volume relatif.	temps final.	vitesse.
30mm	100cc	333cc	22,0m	4,55
100	250	250	23,4	4,27
100	100	100	22,5	4,44
250	100	40	25,0	4,00
100	20	20	27,25	3,67
100	20	20	26,75	3,74

q = 9,46gr.

L.	M.	$100\frac{M}{L}$	T.	V.
100mm	300cc	300cc	51m	1,96
100	250	250	52,2	1,92
100	100	100	54,5	1,83
100	100	100	52,0	1,92

q = 38,28.

L.	M.	$100\frac{M}{L}$	T.	V.
100mm	250cc	250cc	10,3m	9,71
100	100	100	11,0	9,09

---

§ 9.

Influence de la température.

(Séries nos 1 à 6, voir Pl. XIII).

Série nº 1.

100mm du zinc nº a + acide chlorhydrique à 0°.

q. à 18°.	T.	V.	D. à 0°.
28,45	3,4m	29,41	1,135
14,28	12,75	7,83	1,0705
9,54	23,9	4,18	1,048
7,14	41,4	2,42	1,035
4,76	72,5	1,38	1,0255

M = 250cc.

Série nº 2.

100mm du zinc nº a + acide chlorhydrique à 18°.

q.	T.	V.	D.
28,45gr	1,5m	66,67	1,1267
14,28	5,6	17,86	1,0654
9,54	13	7,69	1,0445
7,14	22,1	4,52	1,0325
4,76	43,8	2,283	1,0230

M = 250cc.

Série nº 3.

100mm du zinc nº a + acide chlorhydrique à 35°

q.	T.	V.	D. à 35°.
28,45gr	0,8m	125	1,118
14,28	2,7	37,04	1,059
9,54	6,95	14,39	1,039
7,14	14,2	7,04	1,0275
,476	34,0	2,94	1,0185

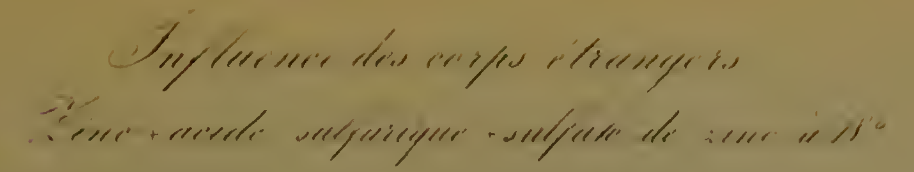
M = 250cc.

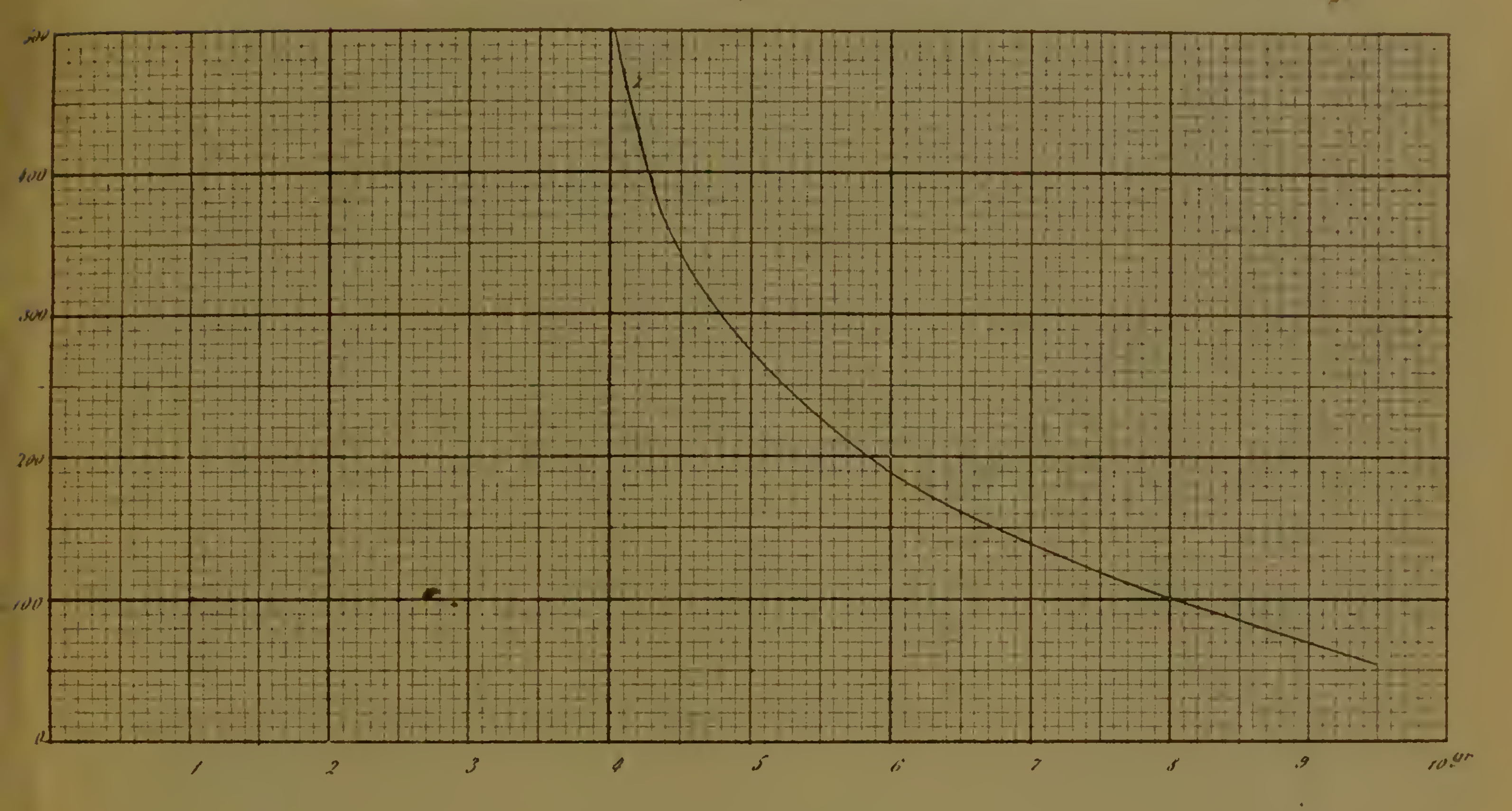
Série nº 4.

100mm du zinc nº a + acide sulfurique à 0°.

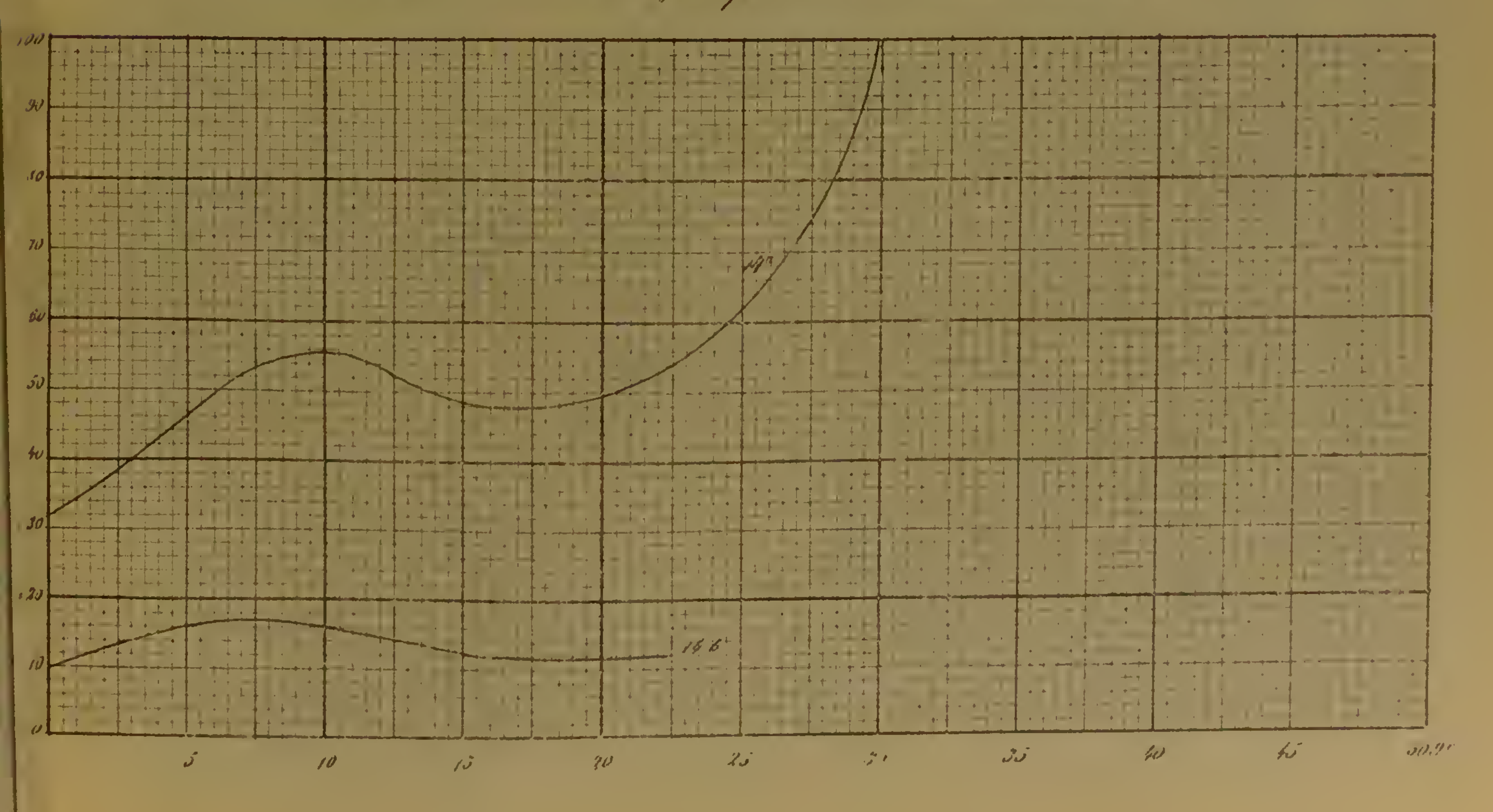
q.	T.	V.
38,28	46m	2,17
20,00	48	2,08
9,46	103	0,97

M = 100cc.



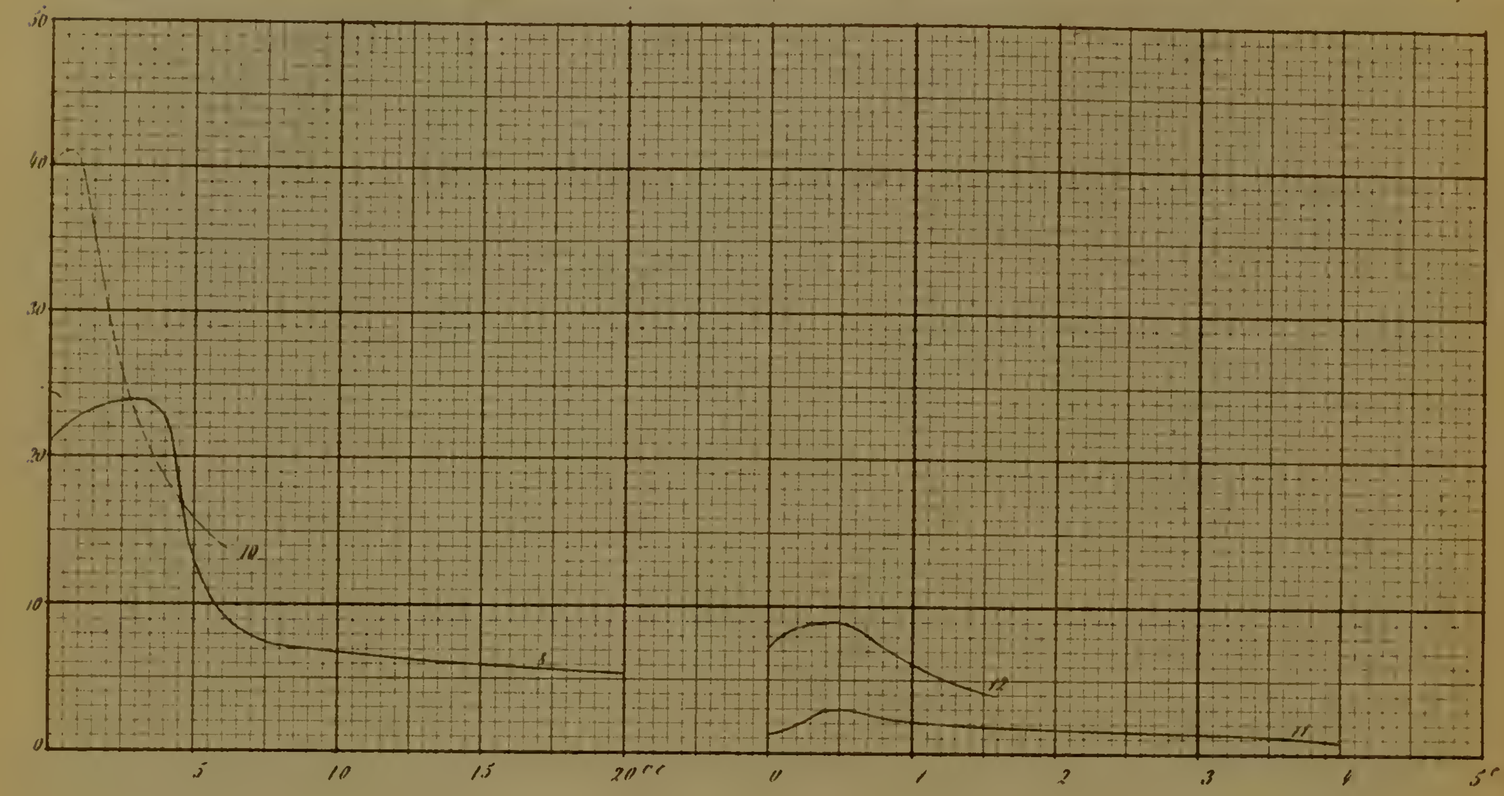


Zinc - acide chlorhydrique - acétate de soude à 18°



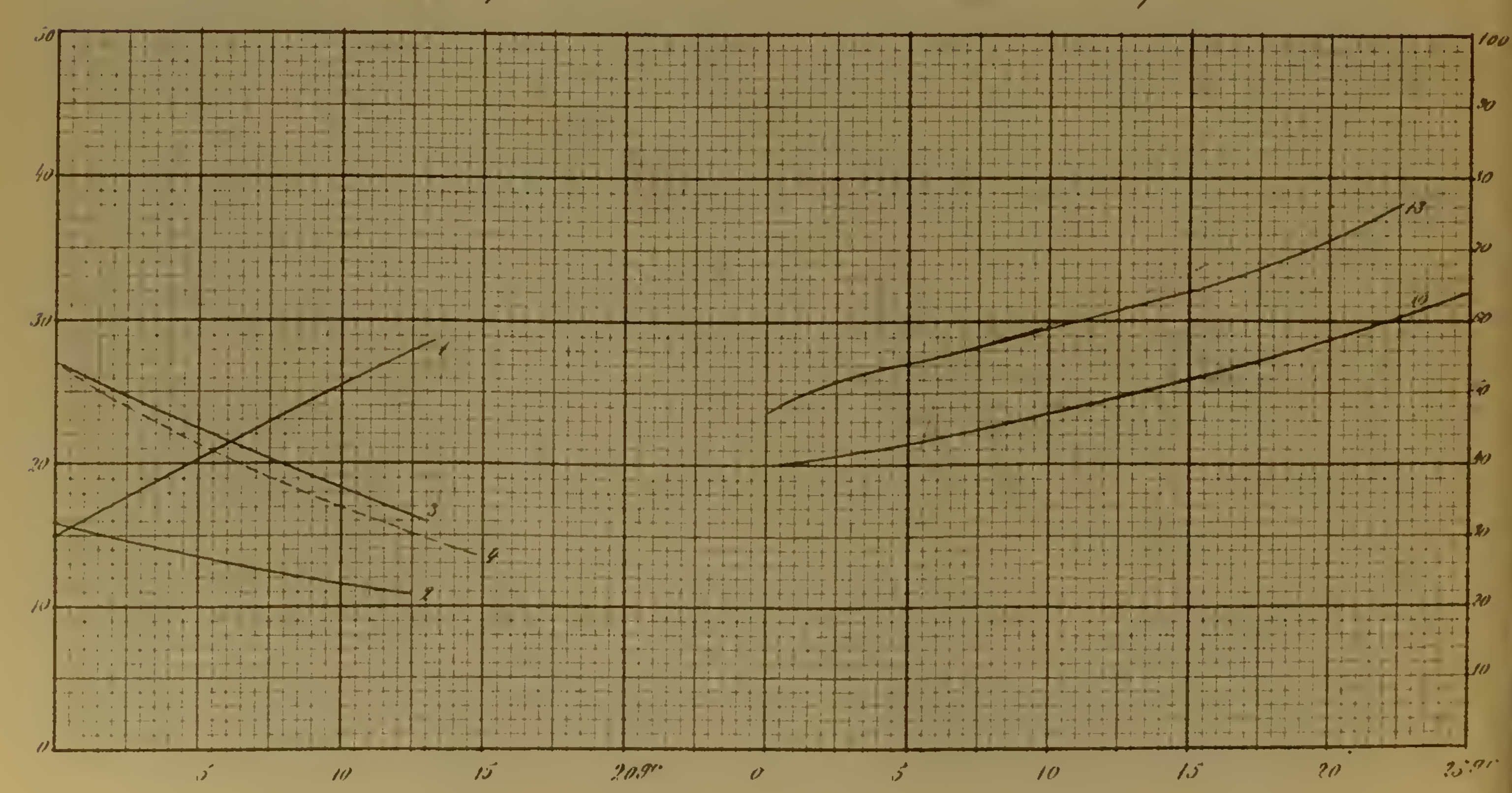
Influence d'un mélange de deux acides

Magnésium + acide chlorhydrique + acide acétique. Magnésium + acide sulfurique + acide acétique



Influence des corps étrangers.

Zinc + acide chlorhydrique + X. Magnésium + q + X.



Série n° 5.

100mm du zinc n° a + acide sulfurique à 18°

q.	T.	V.
38,28	11m	9,09
20,00	22,5	4,44
9,46	53,3	1,88

M = 100cc.

Série n° 6.

100mm du zinc n° a + acide sulfurique à 35°.

q.	T.	V.
38,28	5,17m	19,34
20,00	13,5	7,41
9,46	39,0	2,56

M = 100cc.

Le titre de l'acide q a été déterminé à 18° pour toutes nos expériences.

§ 10.

Influence d'un mélange de deux acides à 18°.

(Séries nos 1 à 12, voir Pl. XIV et XV).

Série n° 1.

100mm du zinc n° a + acide chlorhydrique + acide sulfurique.

q. acide chlorhydrique.	q'. acide sulfurique.	T. temps.	V. vitesse.	D. densité.
2,82gr	10,0gr	24,2m	4,13	1,0726
4,18	10,0	18,0	5,56	1,0792
4,21	4,73	25,5	3,92	1,0504
14,14	4,73	4,55	21,98	1,0924
8,81	52,36	10,0	10,00	1,3342
17,12	30,09	3,8	26,32	1,2419

M = 250cc.

Série n° 2.

100mm du zinc n° b + acide chlorhydrique + acide sulfurique.

q. a. chl.	q'. a. sulf.	T.	V.	D.
5,60gr	1,89gr	13,3m	7,52	1,0387
4,48	1,89	16,6	6,02	1,0338
3,36	1,89	22,5	4,44	1,0286
2,24	1,89	32,3	3,10	1,0230

M = 100cc.

Série n° 3.

100mm du zinc n° a + acide chlorhydrique + acide acétique.

q. a. chl.	q'. a. acét.	T.	V.	D.
22,76gr	10cc	2,05	18,78	1,1140
14,22	50	6,6	15,15	1,1194
14,22	20	5,05	19,80	1,0908
14,22	10	5,4	18,52	1,0774
14,22	4	6,15	16,26	1,0712

M = 250cc.

Série n° 4.

100mm du zinc n° a + acide chlorhydrique + acide acétique.

Le titre de l'acide chlorhydrique, q = 7,63gr.

q'. acide acétique.	T.	V.	D.
60cc	18,85	5,30	1,0994
40	15,65	6,39	1,0810
20	13,85	7,22	1,0650
10	13,25	7,55	1,0522
4	16,4	6,10	1,0126
3	17,9	5,59	1,0416
2	24,75	4,04	1,0391
1	24,95	4,01	1,0370

M = 250cc.

Série n° 5.

100mm du zinc n° a + acide chlorhydrique + acide acétique.

Le titre de l'acide chlorhydrique, q = 5,75gr.

q'. acide acétique.	T.	V.	D.
80cc	49,5m	2,02	1,1002
60	31,1	3,22	1,0908
40	25,55	3,91	1,0741
20	20,8	4,81	1,0558
10	21,3	4,69	1,0418
6	22,15	4,51	1,0362
4	23,75	4,21	1,0330
3	28,0	3,57	1,0314
2,5	36,25	2,76	1,0318
2	39	2,56	1,0300
1	39,4	2,54	1,0286
0	32.0	3,13	

M = 250cc.

Série n° 6.

100mm du zinc n° a + acide chlorhydrique + acide acétique.

Le titre de l'acide chlorhydrique, q = 4,56gr.

q'. acide acétique.	T.	V.	D.
80cc	63,5m	1,57	1,0960
60	44,5	2,25	1,0868
40	35,7	2,80	1,0704
20	29,7	3,37	1,0504
10	28,35	3,53	1,0382
4	33,25	3,01	1,0288
2	54,0	1,85	1,0252
1	54,5	1,83	1,0236

M = 250cc.

Série n° 7.

100mm du zinc n° b + acide sulfurique + acide acétique.

Le titre de l'acide sulfurique, q = 7,34gr.

q'. acide acétique.	T.	V.	D.
4cc	32.1	3.12	1.0540
2	33,5	2,99	1.0501
1,2	34,5	2,90	1.0490
0,8	36,5	2,74	1,0486

q'	T.	V.	D.
0,8	36.5	2.74	1,0486
0.4	35.2	2.84	1,0483
0,24	39.5	2.53	1,0471
0,0	34,5	2,90	

M = 100cc.

Série n° 8.

100mm du magnésium n° a + acide chlorhydrique + acide acétique.

Le titre de l'acide chlorhydrique, q = 1,122gr.

q'. acide acétique.	T.	V.	D.
20cc	5,5	18,18	1,0342
8	8,0	12,5	1,0336
6	8,0	12,5	1,0146
4	23,1	4,33	1,0088
2	23,5	4,26	1,0082
0	23,0	4,35	1,0052

M = 100cc.

Série n° 9.

80mm du magnésium n° b + acide chlorhydrique + acide acétique.

Le titre de l'acide chlorhydrique, q = 2,24gr.

q'. acide acétique.	T.	V.	D.
1,6cc	6,3m	15,87	1,0135
1,2	8,1	12,35	1,0128
0,8	8,05	12,42	1,0123
0,4	8,35	11,98	1,0117
0,24	8,3	12,05	1,0120
0,0	8,35	11,98	1,0110

M = 100cc.

Série n° 10.

100mm du magnésium n° b + acide chlorhydrique + acide acétique.

Le titre de l'acide chlorhydrique, q = 0,92gr.

q'. acide acétique.	T.	V.	D.
6cc	13,25m	7,55	1,0135
4	18,25	5,48	1,0102
2	31,0	3,23	1,0076
0	40,5	2,47	1,0048

M = 100cc.

Série n° 11.

50^mm du magnésium n° b + acide sulfurique + acide acétique.

Le titre de l'acide sulfurique, q = 7,34^gr.

q'. acide acétique.	T.	V.	D.
4^cc	0,85^m	117,6	1,0540
2	1.3	76,9	1,0501
1,2	2,05	48,8	1.0490
0,8	2,4	41,7	1,0486
0,4	2.7	37.0	1,0483
0,24	1,9	52.6	1,0471
0,0	1.5	66,7	

M = 100^cc.

Série n° 12.

Magnésium n° b + acide sulfurique + acide acétique.

Le titre de l'acide sulfurique, q = 3.80^gr.

q'. a. acét.	T.	V.	D.	L. longueur du filet
1,6^cc	3,7^m	27,0	1.0275	80^mm
1.2	5,4	18.5	1,0259	80
0,8	7.6	13.2	1,0252	80
0,4	9,0	11,1	1.0213	100
0,24	8.75	11,4		100
0.0	7,0	14,3	1.0244	100

M = 100^cc.

---

§ 11.

Influence de corps étrangers.

Température = 18°

Les corps étrangers ne se décomposent pas par l'acide libre.

(Séries n°s 1 à 12, voir Pl. XV et XVI).

Série n° 1.

100^mm du zinc n° a + acide chlorhydrique + chlorure de zinc.

q. acide chlorhydrique.	p. chlorure de zinc.	T.	V.	D.
8.61^gr	1.50^gr	16.9^m	5.92	1.0504
8,65	5,27	20.5	4.88	1,0755
8,72	12,66	28.0	3,57	1,1274
4,30	1.62	63,5	1,575	1,0330
4,33	4,89	89,0	1,124	1,0578
4.38	9.81	129.0	0,775	1,0934
1,25	43.0	140	0,714	

M = 250^cc.

Série n° 2.

100^mm du zinc n° a + acide chlorhydrique + chlorure d'ammonium.

q. acide chlorhydrique.	q. chlorure d'ammonium.	T.	V.	D.
14,67^gr	11.57^gr	6,3^m	15,87	1.0972
8,59	4,01	14,25	7.01	1,0502
8.59	11,98	11.25	8,89	1.0708
8,25	9,66	13.2	7,58	1,0690
5.13	3,98	31,25	3.20	1,0351
5,13	12,31	20,7	4,83	1,0566
2.88	4,86	67.0	1,49	1,0330
2.87	13,69	39,6	2,53	1,0528
2.87	20,08	27.0	3,70	1,0685

M = 250^cc.

Série n° 3.

100^mm du zinc n° a + acide chlorhydrique + chlorure de calcium.

q. acide chlorhydrique.	p. chlorure de calcium.	T.	V.	D.
6,42^gr	4,03^gr	23,3^m	4,29	1,0608
6,42	12,34	17,0	5,88	1,1172
4,28	9,50	36,75	2,72	1,0892

M = 250^cc.

Le chlorure de calcium renferme 1 molécule d'eau.

Série n° 4.

100^mm du zinc n° a + acide chlorhydrique + chlorure de sodium.

q. acide chlorhydrique.	p. chlorure de sodium.	T.	V.	D.
6,42^gr	1,93^gr	21,5^m	4,65	1,0641
6,42	14,41	14,15	7,07	1,1244

M = 250^cc.

Série n° 5.

100^mm du zinc n° a + acide chlorhydrique + chlorure de zinc + chlorure d'ammonium.

q. acide chlorhydrique.	p. chlorure de zinc.	p'. chlorure d'ammonium.	T.	V.	D.
7,71^gr	1,31^gr	14,25^gr	12,6^m	7,94	1,0828
7,77	4,73	17,90	13,5	7,41	1,1448
3,92	1,48	11,85	32,0	3,13	1,0600
3,91	4,41	12,89	36,0	2,78	1,0834

M = 250^cc.

Série n° 6.

100^mm du zinc n° b + acide sulfurique + sulfate de zinc.

q. acide sulfurique.	p. sulfate de zinc.	T.	V.	D.
7,22^gr	10,31^gr	64,0^m	1,56	1,1452
7,22	1,86	59,5	1,68	1,0918
7,22	1,86	59,5	1,68	1,0918
7,22	2,13	44,0	2,27	1,0668
3,84	13,64	144	0,69	1,1510
3,84	8,19	158	0,63	1,1028
3,84	3,06	106	0,94	1,0538

M = 100^cc.

Ces expériences sont incertaines.

Série n° 7.

100^mm du zinc n° a + acide sulfurique + sulfate de zinc.

q. acide sulfurique.	p. sulfate de zinc.	T.	V.
9,46^gr	0,00^gr	53,25^m	1,88
8,56	1,48	78	1,28
7,66	2,96	111	0,90
6,76	4,41	170	0,59
5,86	5,92	194	0,52
4,96	7,40	273	0,37
4,06	8,88		
3,16	10,36		
2,26	11,84	10230	0,01

Voyez § 6, n°s 31 à 38.

Série n° 8.

100^mm du zinc n° b + acide sulfurique + sulfate de soude.

q. acide sulfurique.	p. sulfate de soude.	T.	V.	D.
15,14^gr	11,01^gr	14,7^m	6,85	1,1737
15,14	5,72	16,55	6,04	1,1358
3,78	5,86	67,0	1,49	1,0719

M = 100^cc.

Série n° 9.

100^mm du zinc n° b + acide sulfurique + sulfate de magnésie.

q. acide sulfurique.	p. sulfate de magnésie.	T.	V.	D.
7,22^gr	12,93^gr	33,25^m	3,01	1,1046
3,84	32,04	75,0	1,33	1,1657

M = 100^cc.

Série nº 10.

100mm du magnésium nº b + acide sulfurique + sulfate de magnésie.

q. acide sulfurique.	p. sulfate de magnésie.	T.	V.	D.
1,46gr	3,52gr	42m	2,38	1,0268
1,46	11,37	52	1,92	1,0628
1,46	29,58	69	1,45	1,1146
1,46	0	43	2,33	1,0106

M = 100cc.

Série nº 11.

100mm du magnésium nº b + acide sulfurique + sulfate de soude.

q. acide sulfurique.	p. sulfate de soude.	T.	V.	D.
1,46gr	9,40gr	55m	1,82	1,0070
0,73	20,41	139,5	0,717	

M = 100cc.

Série nº 12.

100mm du magnésium nº b + acide sulfurique + sulfate de zinc.

q. acide sulfurique.	p. sulfate de zinc.	T.	V.	D.
1,16gr	10,8gr	16,25m	6,15	1,1190

M = 100cc.

Série nº 13.

100mm du magnésium nº b + acide acétique + acétate de soude.

q. acide acétique.	p. acétate de soude.	T.	V.	D.
4cc	0gr	47m	2,13	1,0062
4	2,05	51	1,96	1,0130
4	4,23	53,5	1,87	1,0197
4	6,17	55,5	1,80	1,0255
4	9,44	59,5	1,68	1,0346
4	15,94	65,25	1,53	1,0539
4	22,47	76,5	1,31	1,0724
8	0	28	3,57	1,0125
8	13,13	37	2,70	1,0506

M = 100cc.

L'acétate de soude renferme 3 molécules d'eau.

Les corps étrangers peuvent se décomposer par l'acide libre.

(Séries nos 14 à 20, voir Pl. XVI).

Série nº 14.

100mm du zinc nº a + acide chlorhydrique + acétate de soude.

a) le titre de l'acide chlorhydrique, q = 5,75gr;

b) q = 11,5;

c) q = 3,58, acide chlorhydrique et acétate de soude à molécules égales.

q.	p.	T.	V.	D.
a	0,00gr	32m		
–	0,75	33	3,03	1,0270
–	1,49	34,5	2,90	1,0292
–	2,53	40,5	2,47	1,0298
–	4,47	44,7	2,24	1,0308
–	7,45	53,5	1,87	1,0348
a	7,45	53,5	1,87	1,0348
–	11,18	55,5	1,80	1,0398
–	14,90	47,5	2,11	1,0438
–	18,63	49,35	2,02	1,0494
–	22,36	53,25	1,88	1,0504
–	29,81	97,0	1,03	1,0558
b	3,73	15,1	6,62	1,0570
–	7,45	16,8	5,95	1,0601
–	11,90	12,15	8,23	1,0690
–	18,63	12,0	8,33	1,0712
–	22,36	11,9	8,40	1,0778
c	26,696	5500	0,00018	1,0500

M = 250cc.

L'acétate de soude renferme 3 molécules d'eau.

Série n° 15.

100mm du zinc n° a + acide chlorhydrique + alcool

q. acide chlorhydrique.	p. alcool absolu.	T.	V.	D.
14.22gr	35.18gr	10,1m	9,90	0,9977
10.00	68.74	12,25	8.16	0.8892
8.54	51,92	23,0	4,35	0,9342
7.14	37,65	36,75	2,72	0.9650
6.01	70.13	22,0	4,55	0.8656
5,69	55,46	51,25	1,95	0.9102

M = 250cc.

Dans les séries suivantes l'acide et le corps étranger sont à molécules égales.

Série n° 16.

100mm du zinc n° b + acide chlorhydrique + sulfate de soude.

q. acide chlorhydrique.	p. sulfate de soude.	T.	V.	D.
3.92gr	7,624gr	32	3,13	1.0768

M = 100cc.

Série n° 17.

100mm du zinc n° b + acide sulfurique + acétate de soude.

q. acide chlorhydrique	p. acétate de soude.	T.	V.	D.
3.879gr	21,53gr	7200m	0,00014	1,0553

M = 100cc.

Série n° 18.

100mm du magnésium n° b + acide chlorhydrique + sulfate de soude.

q. acide chlorhydrique.	p. sulfate de soude.	T.	V.	D.
1,067gr	2.076gr	31,65m	3,16	1.0215
3,92	7.624	5,6	17,86	1,0768

M = 100cc.

Série n° 19.

100mm du magnésium n° b + acide chlorhydrique + acétate de soude.

p. acide chlorhydrique.	p. acétate de soude.	T.	V.	D.
1,995gr	7.432gr	58m	1,72	1,0279
3,582	26,696	33.2	3,01	1,0500

M = 100cc.

Série n° 20.

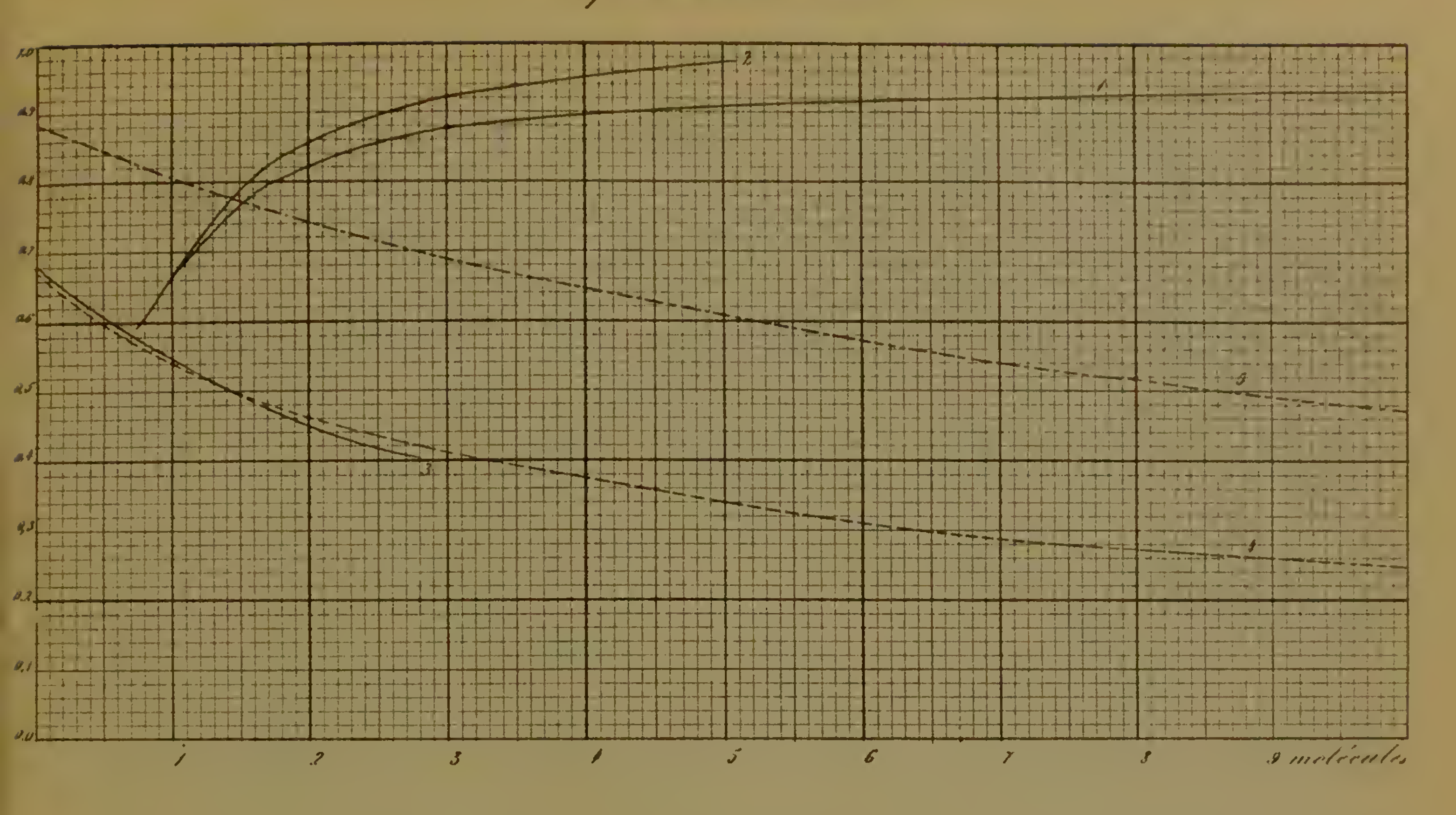
100mm du magnésium n° b + acide sulfurique + acétate de soude.

q. acide sulfurique.	p. acétate de soude.	T.	V.	D.
3.879gr	21.528gr	37,25m	2,68	1,0553

M = 100cc.

Formation des éthers

Influence des masses



Influence du temps.

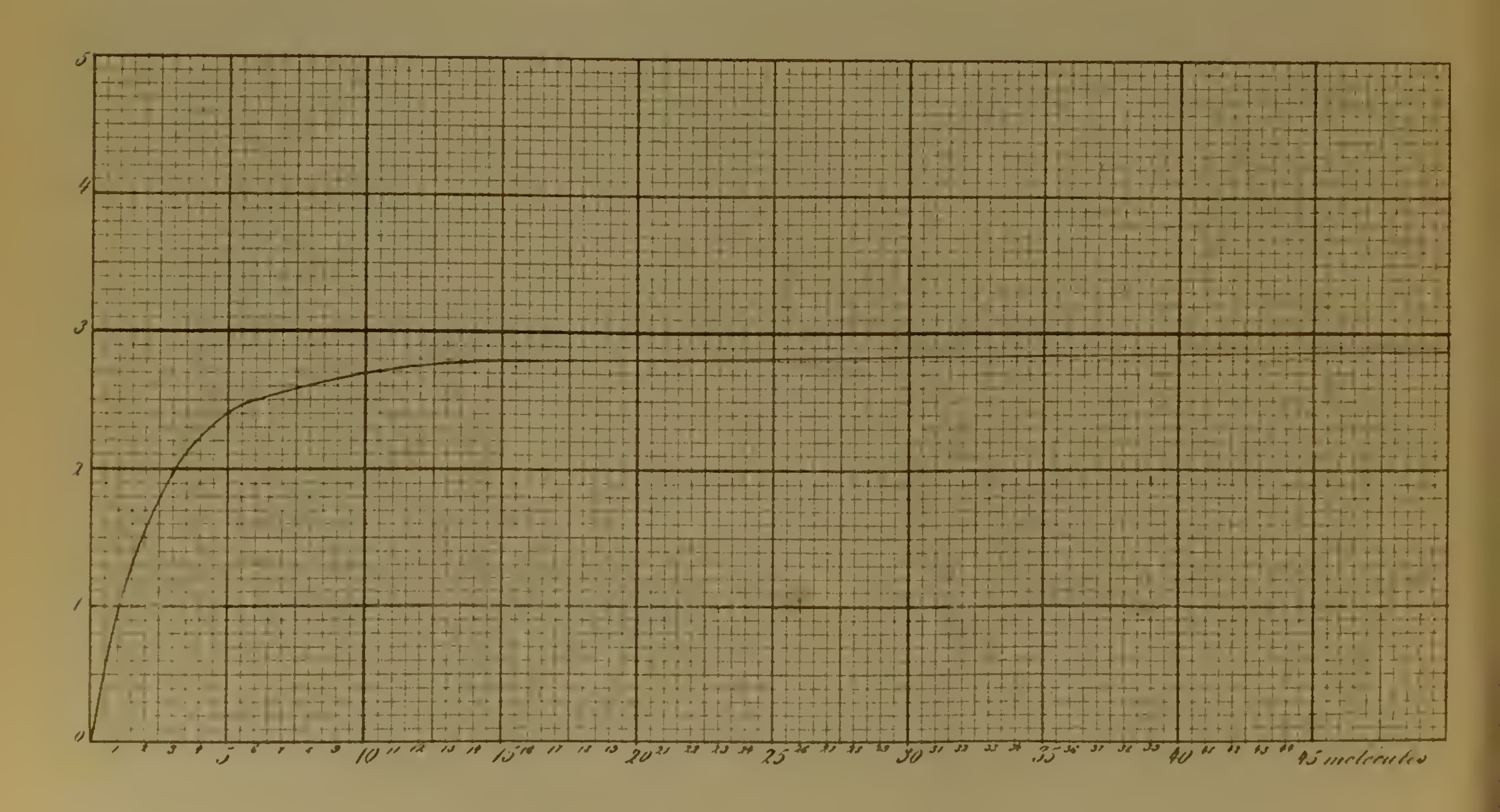
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 heures

Formation des éthers

1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
11
9
13
10
1 2 3 4 5 6 7 8 9 molécules

Acide silicique + carbonate de soude



Troisième partie.

Application de la théorie.

§ 1.

Formation des éthers. L'excellent travail de *M. M. Berthelot* et *Péan de Saint Giles*(¹) nous fournit de nombreuses expériences quantitatives qui pourront donner une preuve intéressante de la probabilité de notre théorie. La formation des éthers est produite par l'action d'un acide sur un alcool; l'alcool et l'acide se reproduisent par la décomposition de l'éther par l'eau.

Voici les résultats des auteurs:

„Trois phénomènes essentiels caractérisent la combinaison d'un acide avec un alcool:

1⁰ „La combinaison s'opère d'une manière lente, progressive, avec une vitesse qui dépend des influences auxquelles le système est soumis; elle n'est jamais immédiate, même dans les cas où un état de dissolution réciproque donne lieu à des systèmes parfaitement homogènes et qui demeurent tels jusqu'à la fin des expériences."

2⁰ „La combinaison n'est jamais complète, quelle que soit la durée du contact."

3⁰ „La proportion d'éther neutre, formée dans ces conditions définies, tend vers une limite fixe."

Cette limite est indépendante de la température. D'abord nous nous occuperons de l'état d'équilibre ou de la détermination de la limite. Cependant, les calculs que nous allons développer sont *approximatifs* puisque le système n'est pas homogène; l'éther ne se mélange pas avec l'eau; et l'alcool et l'éther ont leur point d'ébullition au-dessous de 100⁰; par conséquent leur masse active ne peut pas être précisée(²) et en introduisant une valeur inexacte de la masse active on trouvera *des coefficients d'affinité* et *d'action* aussi inexacts.

Ainsi les valeurs calculées ne s'accordent pas exactement avec les valeurs observées, surtout pour les systèmes qui contiennent beaucoup d'éther ou d'eau.

Posons A = l'acide, B = l'alcool, A' = l'éther et B' = l'eau, on a

$$A + B = A' + B'.$$

On n'a que les quatre corps A, B, A' et B' pendant toute la réaction, et par conséquent on a le cas le plus simple pour *l'état d'équilibre* entre A et B, et A' et B'. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, il faut regarder A' et B' comme des corps étrangers par rapport à l'action entre A et B et réciproquement A et B comme des corps étrangers par rapport à l'action entre A' et B' (voyez page 9).

En employant les mêmes lettres que dans le § 6 (page 9), on peut appliquer l'équation (9) à l'état d'équilibre:

$$kpq = k'p'q' + \alpha pp' + \beta pq' + \gamma p'q + \delta qq' \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1).$$

(¹) Annales de chimie et de physique, 1862.

(²) Voyez page 10.

En désignant par P, Q, P′ et Q′ le nombre des molécules de A, B, A′ et B′, avant que la réaction commence, et par ξ la limite ou les quantités de A et B transformées en A′ et B′, on aura les masses actives des quatre corps:

$$p = \frac{P-\xi}{V},\ q = \frac{Q-\xi}{V},\ p' = \frac{P'+\xi}{V},\ q' = \frac{Q'+\xi}{V},$$

où V désigne le volume total. En substituant ces valeurs dans l'équation (1) et en multipliant par V^2, on trouvera:

$$k(P-\xi)(Q-\xi) = k'(P'+\xi)(Q'+\xi) + \alpha(P-\xi)(P'+\xi) + \beta(P-\xi)(Q'+\xi) + \gamma(P'+\xi)(Q-\xi) + \delta(Q-\xi)(Q'+\xi) \quad \ldots \quad (2).$$

Par cette équation on peut calculer la limite ξ pour un système initial quelconque de P, Q, P′ et Q′. Lorsque on calculera une suite de valeurs de ξ, on doit employer l'interpolation graphique, comme nous allons le faire voir dans les cas spéciaux suivants.

Acide acétique + alcool + éther acétique + eau.

A + B + A′ + B′

(Voir Pl. XVII).

Nous avons trouvé les valeurs suivantes pour les coefficients:

$k = 1,\ k' = 0{,}2372,\ \alpha = -0{,}01843,\ \beta = -0{,}00626,\ \gamma = 0{,}0372,\ \delta = 0{,}00723.$

Série n° 1.

1 molécule d'acide acétique + Q molécules d'alcool.

Q.	Valeurs de ξ observées.	calculées.
1	0,665	0,668
1,5	0,779	0,772
2	0,828	0,827
2,8	0,856	0,870
3	0,882	0,878
4	0,902	0,899
5,4	0,920	0,910
12	0,932	0,930
19	0,950	0,947
500	1,000	1,000

Ici on a:

$P = 1,\ P' = Q' = 0.$

Par l'équation (2) on trouve

$$Q - \xi = \xi \cdot \frac{0{,}26189\,\xi - 0{,}02469}{1 - 1{,}04443\,\xi}$$

En attribuant à ξ des valeurs différentes, on calcule, $Q - \xi$ et Q; puis on construit la courbe n° 1 (voir Pl. XVII, où cette courbe est représentée à petite échelle) et on détermine les valeurs de ξ portées dans le tableau.

Série n° 2.

1 molécule d'alcool + P molécules d'acide acétique.

P.	Valeurs de ξ observées.	calculées.
1	0,665	0,668
1,5	0,819	0,796
2	0,858	0,856
2,24	0,876	0,875
5	0,966	0,972

Ici on a:

$Q = 1,\ P' = Q' = 0.$

$$P - \xi = \xi \cdot \frac{0{,}04443 + 0{,}19277\,\xi}{1 - 0{,}97531\,\xi}.$$

Série n° 3.

1 molécule d'acide acétique + 1 molécule d'alcool + P' molécules d'éther acétique

P'.	Valeurs de ξ observées.	Valeurs de ξ calculées.
0	0.665	0,668
0,05	0,639	0,660
0,13	0,626	0,648
0.43	0,589	0,600
0,85	0,563	0 550
1,6	0,521	0.487

Ici on a:

$$P = Q = 1, \quad Q' = 0.$$

$$P' + \xi = (1 - \xi) \cdot \frac{1 - 1{,}00097\,\xi}{0{,}01877 + 0{,}21843\,\xi}$$

Série n° 4.

1 molécule d'acide acétique + 1 molécule d'alcool + Q' molécules d'eau.

Q'.	Valeurs de ξ observées.	Valeurs de ξ calculées.
0	0,665	0,668
0.55	0,614	0.590
1	0,559	0,540
2	0,452	0.465
3	0,407	0.410
23	0,116	0.130
49	0,080	0,068

Ici on a:

$$P = Q = 1, \quad P' = 0.$$

$$Q' + \xi = (1 - \xi) \cdot \frac{1 - 1{,}01877\,\xi}{0{,}00097 + 0{,}23623\,\xi}$$

Série n° 5.

1 molécule d'acide acétique + 3 molécules d'alcool + Q' molécules d'eau.

Q'.	Valeurs de ξ observées.	Valeurs de ξ calculées.
0	0,882	0,878
1	0,809	0,803
2	0,739	0,744
2,5	0,684	0,717
8	0,468	0,512

Ici on a:

$$P = 1, \quad Q = 3, \quad P' = 0.$$

$$Q' + \xi = \frac{3 - 4{,}09317\,\xi + 1{,}01877\,\xi^2}{0{,}01543 + 0{,}23623\,\xi}$$

Pour déterminer les quantités d'éther formées pendant un temps donné, nous employons la formule (11) page 11. On a:

$$v = \varphi\,(T - T') \qquad (3).$$

Cette équation a lieu à condition que les deux forces T et T' sont positives; si T' devient négative, il n'y a pas de force qui tend à produire A' et B', et par conséquent la vitesse v doit être égale

a φ T. Malheureusement les coefficients d'action a', b', c' et d' sont inconnus et on ne peut déterminer les périodes où T' est négative. Quant aux systèmes que nous allons traiter, ils comprennent 1 molécule d'alcool + P molécules d'acide; les quantités d'éther sont au commencement de la réaction très petites et il peut donc arriver que T' soit négative pendant les premiers moments. On pourrait avoir égard à cette circonstance et introduire dans l'intégral de l'équation (3) une nouvelle constante déterminée par les expériences; mais pour faciliter le calcul nous négligeons ces rapports et supposons que l'équation (3) ait lieu à chaque moment de la réaction.

En substituant les valeurs de T et de T' (voyez les équations 6 et 7 au § 6), on trouvera:

$$v = \varphi\,(kpq - k'p'q' - \alpha pp' - \beta pq' - \gamma p'q - \delta qq') \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4).$$

En désignant par x les quantités d'éther formées pendant le temps t, on a:

$$p = \frac{P-x}{V},\ q = \frac{Q-x}{V},\ p' = \frac{P'+x}{V},\ q' = \frac{Q'+x}{V},\ v = \frac{1}{V}\cdot\frac{dx}{dt}.$$

Nous ne traiterons que le cas où $P' = Q' = 0$; en posant

$$\frac{\alpha+\beta+\gamma+\delta}{k} = \lambda,\ \frac{k'}{k} = \varepsilon,$$

et en substituant les valeurs de p, q, p' et q', on trouvera:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi\,\frac{k}{V}\left\{P.Q + x^2\,(1+\lambda-\varepsilon) - x\,\left(P + Q + \left(\frac{\alpha+\beta}{k}\right)P + \left(\frac{\gamma+\delta}{k}\right)Q\right)\right\} \quad \ldots\ldots \quad (5).$$

Maintenant nous remarquons qu'en faisant $x = \xi$, la vitesse sera égale à zéro, et par conséquent on aura:

$$0 = \varphi\,\frac{k}{V}\left\{PQ + \xi^2\,(1+\lambda-\varepsilon) - \xi\,\left(P + Q + \left(\frac{\alpha+\beta}{k}\right)P + \left(\frac{\gamma+\delta}{k}\right)Q\right)\right\} \quad \ldots\ldots \quad (6).$$

En retranchant cette équation de l'équation précédente et en posant

$$h = \frac{k\,(P+Q) + (\alpha+\beta)\,P + (\gamma+\delta)\,Q}{k\,(1+\lambda-\varepsilon)} - \xi,$$

on trouvera:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi\,\frac{k\,(1+\lambda-\varepsilon)}{V}\,(h-x)\,(\xi-x) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7).$$

Par l'intégration de cette équation on trouvera:

$$\log\ \text{nat}\left(\frac{h-x}{h}\cdot\frac{\xi}{\xi-x}\right) = \varphi\,\frac{k\,(1+\lambda-\varepsilon)}{V}\,(h-\xi)\,t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8).$$

Pour faciliter le calcul nous multiplions par le module M et posons

$$\frac{M\varphi k\,(1+\lambda-\varepsilon)\,(h-\xi)}{V} = \psi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9).$$

Alors l'équation (9) s'ecrit:

$$\log\left(\frac{h-x}{\xi-x}\cdot\frac{\xi}{h}\right) = \psi\,t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10).$$

Si nous supposons φ constante pour une temperature déterminée, on voit que l'expression $M\varphi k\,(1+\lambda-\varepsilon)$ est constante pour tous les systèmes où $P' = Q' = 0$. La grandeur h se détermine par l'équation:

$$h = \frac{k\,(P+Q) + (\alpha+\beta)\,P + (\gamma+\delta)\,Q}{k\,(1+\lambda-\varepsilon)} - \xi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11).$$

En choisissant le volume d'une molécule d'acide acétique = 1, on trouvera $M\varphi k\,(1+\lambda-\varepsilon) = 0{,}001$ environ.

Série n° 6.

1 molécule d'acide acétique + 1 molécule d'alcool à température ordinaire.

t. jours.	Valeurs de x observées.	Valeurs de x calculées.
10	0,087	0,052
19	0,121	0,101
41	0,200	0,196
64	0,250	0,269
103	0,345	0,370
137	0,421	0,435
167	0,474	0,480
190	0,496	0,503

Ici on a: $h = 1,913$, $\xi = 0,6676$, $\psi = 0,0025$.

Série n° 7.

2 molécules d'acide acétique + 1 molécule d'alcool à température ordinaire.

t. jours.	Valeurs de x observées.	Valeurs de x calculées.
10	0,078	0,073
19	0,134	0,132
41	0,246	0,259
64	0,314	0,358
103	0,450	0,490
137	0,537	0,571
167	0,618	0,633
190	0,640	0,670

Ici on a: $h = 2,971$, $\xi = 0,856$, $\psi = 0,00282$.

Lorsqu'on appliquera la formule (10) au système où $P = 5$ et $Q = 1$, on trouvera, d'après la formule, $\psi = 0,00375$, tandis que les observations donneront $\psi = 0,0051$; et pour les systèmes réalisés à 100^0 la valeur de ψ n'est plus constante. Nous attribuons toutes ces divergences à l'hétérogénéité des systèmes et aux circonstances particulières traitées au § 9 (page 11). Par les mêmes raisons nous n'entrerons plus dans la discussion des autres systèmes éthylacétiques quoiqu'on pût trouver des résultats intéressants quant aux relations entre le temps t et les quantités transformées x pour des systèmes divers.

Les systemes renfermant d'autres corps se traitent de la même manière; nous citerons seulement les deux systèmes suivants, à savoir: *le système méthylacétique*, où les coefficients sont:

$$k = 1,\ k' = 0,18,\ \alpha + \beta = 0,0240,\ \gamma + \delta = 0,0836,\ \alpha + \gamma = 0,1116,\ \beta + \delta = -0,004,$$

et *le système amylacétique*, où les coefficients sont:

$$k = 1,\ k' = 0,2036,\ \alpha + \beta = 0,0116,\ \gamma + \delta = 0,0180,\ \alpha + \gamma = 0,0544 \text{ et } \beta + \delta = -0,0248.$$

Série n° 8.

1 molécule d'acide acétique + Q molécules d'alcool méthylique.

Q.	Valeurs de ξ observées.	calculées.
1	0,675	0,674
1.5	0,759	0.777
2	0,840	0,824

Série n° 9.

P molécules d'acide acétique + 1 molécule d'alcool méthylique.

P.	Valeurs de ξ observées.	calculées.
1	0,675	0,674
1.5	0.792	0,800
2	0,860	0,854

Série n° 10.

1 molécule d'acide acétique + 1 molécule d'alcool méthylique + Q' molécules d'eau.

Q'.	Valeurs de ξ observées.	calculées.
0	0,675	0,674
1	0,574	0,569
2	0,497	0,500

Série n° 11.

1 molécule d'acide acétique + Q molécules d'alcool amylique.

Q.	Valeurs de ξ observées.	calculées.
1	0,682	0,680
2	0,869	0,853
3	0,894	0,903

Série n° 12.

P molécules d'acide acétique + 1 molécule d'alcool amylique.

P.	Valeurs de ξ observées.	calculées.
1	0,682	0,680
2	0,870	0,854
3	0,900	0,900

Série n° 13.

1 molécule d'acide acétique + 1 molécule d'alcool amylique + Q' molécules d'eau.

Q'.	Valeurs de ξ observées.	calculées.
0	0,682	0,680
1	0,600	0,574
2	0,494	0,507
3	0,450	0,461

§ 2.

Action des carbonates alcalins sur le sulfate de baryte.

Le sulfate de baryte et un carbonate alcalin se transforment partiellement en carbonate de baryte et en sulfate alcalin. Posons A = sulfate de baryte, B = carbonate alcalin, A' = carbonate de baryte, B' = sulfate alcalin, on a : $A + B = A' + B'$.

Ici les deux corps A et A' sont insolubles et leurs masses actives sont inconnues. En regardant les expériences (voyez la série n° 13, page 19), on conclut qu'en augmentant les masses de ces corps l'action ne varie que très peu, c'est-a-dire, les masses actives elles-mêmes ne varient qu'entre des limites assez étroites. On pourrait donc réaliser les essais pour avoir des masses actives constantes en choisissant des quantités convenables des deux corps insolubles. Malheureusement nos expériences ne sont pas faites dans ces conditions et pour y appliquer le calcul on est obligé d'en choisir celles qui les remplissent. Ainsi nous traiterons les expériences où les quantités décomposées varient entre 0,15 et 0,85 et où l'on a 1 molécule de sel insoluble + 500 molécules d'eau: expériences qui sont les seules comparables; car en regardant le système qui renferme 1 molécule de sulfate de baryte + 1 molécule de carbonate de potasse + 100 molécules d'eau, système identique à celui qui contient 5 molécules de sulfate de baryte + 5 molécules de carbonate de potasse + 500 molécules d'eau, on voit qu'il ne peut pas être comparé aux systèmes où l'on a 1 molécule de sulfate de baryte + Q molécules de carbonate de potasse + 500 molécules d'eau.

En employant les mêmes lettres que celles du § 6 (page 9) et en désignant la masse active de l'eau par r, on a la force totale qui tend à produire A' + B':

$$T = kpq + app' + bpq' + cqp' + dqq' + epr + fqr + gp'r + hq'r \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1).$$

La force totale qui tend à produire A + B:

$$T' = k'p'q' + a'p'p + b'q'p + c'p'q + d'q'q + e'pr + f'qr + g'p'r + h'q'r \quad \ldots\ldots \quad (2).$$

Maintenant nous supposons que a = a' = o, et en remarquant que p et p' sont constantes, on trouvera en posant T = T' et en introduisant d'autres constantes:

$$q = \alpha q' + \beta qq' + \gamma r + \delta rq + grq' + \zeta. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3).$$

Désignons par ξ la limite ou la quantité décomposée de sulfate de baryte, et par Q, P' et R les quantités absolues de carbonate de potasse, de sulfate de potasse et d'eau, on a:

$$q = \frac{Q-\xi}{V}, \quad q' = \frac{Q'+\xi}{V}, \quad r = \frac{R}{V}.$$

Les solutions étant assez dilatées, nous supposons R et V constantes, et en introduisant d'autres constantes on trouvera:

$$(Q-\xi) = \lambda(Q'+\xi) + \mu + \nu(Q-\xi)(Q'+\xi) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4);$$

et en cherchant $Q-\xi$:

$$Q-\xi = \frac{\lambda(Q'+\xi)+\mu}{1-\nu(Q'+\xi)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5).$$

Par cette équation on calculera facilement ξ par l'interpolation graphique.

Série n° 1.

1 molécule de sulfate de baryte + Q molécules de carbonate de potasse + 500 molécules d'eau à 100°.

	Valeurs de ξ		Ici on a:
Q.	observées.	calculées.	$\lambda = 3{,}963.$
3,5	0,719	0,715	$\mu = 0{,}11.$
2,5	0,500	0,500	$\nu = -0{,}0818.$
2	0,395	0,391	$Q' = 0.$
1	0,176	0,178	

Série n° 2.

1 molécule de sulfate de baryte + Q molécules de carbonate de potasse + Q' molécules de sulfate de potasse + 500 molécules d'eau à 100°.

		Valeurs de ξ	
Q.	Q'.	observées.	calculées.
2	0,25	0,200	0,198
2,5	0,25	0,300	0,304
3	0,25	0,408	0,409
3,8	0,25	0,593	0,599
2	0,50	trace	0,000

Série n° 3.

1 molécule de sulfate de baryte + Q molécules de carbonate de soude + 500 molécules d'eau à 100°.

	Valeurs de ξ		Ici on a:
Q.	observées.	calculées.	$\lambda = 3,864.$
5,0	0,837	0,840	$\mu = 0,21.$
3,5	0,605	0,604	$\nu = 0,203.$
2,0	0,337	0,348	$Q' = 0.$
1,0	0,157	0,155	

Série n° 4.

1 molécule de sulfate de baryte + Q molécules de carbonate de soude + 0,2956 molécule de sulfate de soude + 500 molécules d'eau à 100°.

	Valeurs de ξ		Ici on a:
Q.	observées.	calculées.	$Q' = 0,2956.$
3,00	0,234	0,272	
3,86	0,438	0,410	
4,10	0,440	0,450	
4,73	0,558	0,545	

Nos expériences faites à 3° et à 18° ne sont pas applicables au calcul, les masses actives des corps insolubles ayant varié entre des limites trop grandes. Pour déterminer la vitesse nous employons l'équation $v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \varphi\,(T-T')$.

En introduisant les valeurs de T et de T' et en posant $q = \frac{Q-x}{V}$, $q' = \frac{Q'+x}{V}$, on trouvera dans les mêmes hypothèses que nous avons adoptées pour le développement de l'équation (4):

$$\frac{dx}{dt} = \psi\,[Q-x-\lambda\,(Q'+x) - \mu - \nu\,(Q-x)\,(Q'+x)] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6).$$

Ici ψ désigne une constante comprenant le volume que nous avons supposé invariable. En posant $x = \xi$, on a $\frac{dx}{dt} = o$, et par conséquent on trouvera:

$$o = \psi \left[Q - \xi - \lambda \, (Q' + \xi) - \mu - \nu \, (Q - \xi) \, (Q' + \xi) \right].$$

Posons $Q' = o$ et en retranchant la dernière équation de la précédente, nous aurons:

$$\frac{dx}{dt} = \psi \, (\xi - x) \, \left[1 + \lambda + \nu \, (Q - \xi - x) \right] \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (7).$$

Maintenant nous remarquerons que dans les expériences le rapport entre les quantités des corps insolubles a varié depuis zéro jusqu'à $\frac{\xi}{Q-\xi}$; mais les formules sont développées dans l'hypothèse de l'invariabilité des masses actives. Nous sommes donc obligés de restreindre l'application de la formule (7) à la dernière période de la réaction, c'est-à-dire, la formule a lieu entre x_1 et ξ, où x_1 a une telle valeur que le rapport $\frac{x_1}{Q-x_1}$ ne diffère pas de beaucoup du rapport $\frac{\xi}{Q-\xi}$. Pour faciliter le calcul nous posons $Q - \xi - x = Q - \xi - \frac{\xi + x_1}{2}$, parceque ν est assez petite et en posant

$$\psi \left\{ 1 + \lambda + \nu \left(Q - \xi - \frac{\xi + x_1}{2} \right) \right\} = K,$$

on aura:

$$\frac{dx}{dt} = K \, (\xi - x) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (8).$$

En désignant par t_1 la valeur de t correspondant à $x = x_1$ on trouvera par l'intégration de cette équation:

$$\text{lognat} \left(\frac{\xi - x_1}{\xi - x} \right) = K (t - t_1) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (9).$$

En multipliant par le module M et en posant $\log (\xi - x_1) + MKt_1 = A$. et $MK = B$. on aura:

$$\log \, (\xi - x) = A - Bt \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (10).$$

Les deux constantes A et B se déterminent facilement par la méthode graphique.

Série n° 5.

1 molécule de carbonate de baryte. + 1 molécule de sulfate de potasse + 100 molécules d'eau à 100°.

t.	Valeurs de x observées.	Valeurs de x calculées.
2	0,507	0,546
3	0,544	0,555
4	0,564	0,574
8,5	0,608	0,597
11	0,625	0,622
16,1	0,658	0,645
25	0,664	0,673
30	0,680	0,684
46	0,700	0,700
72	0,707	0,708

Ici on a:

$Q = 1$. $\xi = 0,76$.

$A = 1,212$.

$B = 0,027$.

(voir Série n° 17 page 5).

Enfin, nous ferons remarquer que les expériences comprenant du sulfate de baryte + du carbonate de potasse + du carbonate de soude ne sont pas assez nombreuses pour que nous puissions les appliquer au calcul: du reste nous croyons que des études ultérieures sur cette espece d'expériences donneront des résultats intéressants sur l'action mutuelle de sels solubles. Avant de terminer cette partie nous allons citer les recherches de *M. Malaguti*[1]. Ses belles expériences comprennent un grand nombre de corps divers: il a ouvert un vaste champ aux recherches nouvelles pour l'étude des affinités; mais ses expériences ne sont pas assez nombreuses dans chaque système de corps pour qu'on puisse y appliquer nos formules. Cependant à l'aide de ces expériences on pourra choisir des quantités convenables des corps insolubles, de sorte que leurs masses actives restent constantes pendant chaque série d'expériences, condition nécessaire pour y appliquer le calcul.

Par exemple, si l'on fait une série d'expériences pour étudier l'action du carbonate de potasse sur le chromate de baryte, on applique la formule approximative (4) du § 5 (page 7), à savoir:

$$x = \frac{Q - \frac{k'}{k} Q'}{1 + \frac{k'}{k}},$$

où Q = le carbonate de potasse et Q' = le chromate de potasse; le rapport $\frac{k'}{k}$ n'est que *le coefficient de décomposition de M. Malaguti*. L'expérience de *M. Malaguti* montre que $x = 0,2$ environ, quand $Q = 1$ et $Q' = 0$. Ainsi on trouve $\frac{k'}{k} = 4$: en posant $Q = 2$ et $Q' = 0$, on trouve $x = 0,4$. Par conséquent, pour le système où $Q = 1$, on prend 1 molécule de chromate de baryte + 0,6 molécule de carbonate de baryte + 1 molécule de carbonate de potasse. Pour $Q = 2$, on prend 1,2 molécules de chromate de baryte + 0,4 molécule de carbonate de baryte + 2 molécules de carbonate de potasse etc.

§ 3.

Action de l'acide carbonique sur l'hydrate de chaux et sur l'hydrate de baryte. *M. Debus*[2] a fait une série d'expériences pour étudier l'affinité de la chaux et de la baryte pour l'acide carbonique. Il déduit de ses expériences que les quantités formées se trouveraient toujours en proportions simples et que par conséquent il y aurait des sauts. Nous ne pouvons pas admettre cette hypothèse: l'auteur y a probablement été conduit parcequ'il n'a pas fait attention à toutes les variables et peut-être parceque ses erreurs d'observation sont assez considérables. Les phénomènes ont continuellement lieu, en faisant continuellement varier les variables qui président à ces réactions. Il a appliqué deux méthodes différentes pour étudier l'action de l'acide carbonique sur la chaux et sur la baryte. En prenant une solution très dilatée qui renferme de la chaux et de la baryte, il y a ajouté une petite quantité d'acide carbonique, de sorte que le rapport entre la chaux et la baryte ne diffère pas beaucoup au commencement et à la fin de l'expérience. Le précipité, qui renferme du carbonate de chaux et du carbonate de baryte, a été analysé et le rapport entre les deux sels déterminé. Désignons le rapport entre la chaux et la baryte dans la solution par x et dans le précipité par y. *M. Debus* a d'abord regardé y comme une fonction de x, où x est la seule variable; quoique il ait trouvé plus tard que la quantité d'eau exerce une grande influence, il n'a pas observé que les valeurs absolues de tous les corps jouent un grand rôle ou en d'autres termes que y ne dépend pas seulement du rapport x. Dans une autre série d'expériences il a pris une solution dilatée renfermant du chlorure de barium et du chlorure de calcium, et il a ajouté une petite quantité de carbonate de soude; le précipité qui contient du carbonate de baryte et du carbonate de soude, a été analysé et le

(1) Annales de chimie et de physique, 1857.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, 1863.

rapport entre les deux sels déterminé: il le compare avec le rapport entre les deux chlorures dans la solution. Si l'on veut appliquer notre théorie, on n'a qu'à regarder l'état d'équilibre entre les quatre corps, outre les étrangers. Mais on aura toujours deux corps insolubles, et comme nous l'avons déjà dit, ces corps doivent avoir des masses actives constantes pendant toutes les expériences. Dans ces expériences les quantités absolues des corps insolubles sont très petites et nous ne pouvons point les regarder comme constantes. Nous choisirons donc une autre méthode pour déterminer les quantités formées. Supposons qu'on ait deux corps A et B et un troisième corps C qui peut réagir sur A et sur B et qu'on ne prenne qu'une très petite quantité de C; on peut donc supposer que C étant en contact avec A et B se combine instantanément avec A et B, de sorte que les quantités décomposées de A et de B sont proportionnelles aux deux *forces totales* qui tendent à produire les réactions. Désignons par T la force totale pour A et C et par T' celle pour B et C et par x et y les quantités décomposées de A et de B et posons $x + y = M$, on aura

$$\frac{x}{y} = \frac{T}{T'}$$

Par conséquent, $x = M \frac{T}{T + T'}$ et $y = M \frac{T'}{T + T'}$.

Les forces T et T' se déterminent, comme nous l'avons plusieurs fois montré, par l'aide des masses actives des corps agissants (voir page 9). Nous allons appliquer ces formules approximatives au cas où l'on ajoute une petite quantité de carbonate de soude à une solution renfermant du chlorure de calcium et du chlorure de barium. Dans les expériences de *M. Debus* la quantité d'eau, la quantité de chlorure de barium et la quantité de carbonate de soude sont constantes; la seule variable est la quantité de chlorure de calcium. Désignons cette quantité par P et posons x = le carbonate de baryte formé, on voit facilement que T et T' s'expriment par les équations:

$$T = A + Bp\,;\ T' = A' + B'p.$$

En substituant ces valeurs et en réduisant l'équation, on aura:

$$x = \frac{\alpha + \beta p}{1 + \gamma p}.$$

Ici α, β, et γ sont des constantes qui dépendent des coefficients d'affinité et des coefficients d'action. En posant: $\alpha = 0{,}389$, $\beta = -0{,}035$ et $\gamma = -0{,}08$, on trouvera:

p. chlorure de calcium.	Valeurs de x. observées.	calculées.
13gr	trace	0,000gr
11	0,033	0,033
9	0,266	0,264
6,5	0,291	0,311
5	0,306	0,357
8,5	0,339	0,286
6,5	0,326	0,311
4,4	0,368	0,363
4	0,378	0,366

Dans les 5 premiers essais le précipité a été filtré au bout de 24 heures, et dans les 4 derniers le précipité a été filtré aussitôt.

§ 4.

Action de l'acide silicique sur le carbonate de soude. *M. Scheerer*[1] a fait une série d'expériences avec l'acide silicique et le carbonate de soude pour déterminer l'équivalent du premier. Il a trouvé que cet acide se combine avec des quantités différentes de soude selon que la proportion du carbonate de soude varie. Nous expliquerons ce fait de la manière suivante. L'acide silicique et la soude se combinent en silicate de soude, à savoir: $SiNa_2O_2$, où $O = 16$ et $Si = 14.2$.

Lorsqu'on fait réagir l'acide silicique sur le carbonate de soude à une certaine température, la décomposition n'est que partielle, et dans l'état d'équilibre on a les quatre corps: *l'acide silicique, le silicate de soude, le carbonate de soude et l'acide carbonique.* Désignons par A l'acide silicique, par B le carbonate de soude, par A' l'acide carbonique et par B' le silicate de soude, on a:

$$A + B = A' + B'.$$

En employant les mêmes lettres qu'au § 6 (page 8), nous pourrons appliquer la formule (9), page 9, à l'état d'équilibre et on a:

$$kpq = k'p'q' + \alpha pp' + \beta pq' + \gamma p'q + \delta qq'.$$

L'acide carbonique se trouve en état gazeux et nous posons donc $\alpha = 0$ et $\gamma = 0$. Désignons par P, Q, P' et Q' les valeurs initiales des quantités de A, B, A' et B' et par ξ la quantité du silicate de soude formée, on aura:

$$P = \frac{P - \xi}{V}, Q = \frac{Q - \xi}{V}, P' = \frac{P' + \xi}{V}, Q = \frac{Q' + \xi}{V},$$

où V désigne le volume. Maintenant nous ferons observer que les expériences ont été faites de sorte que les corps se trouvaient dans un creuset chauffé à une température constante; l'acide carbonique se trouve probablement dans ce cas sur la surface de la masse fondue et peut-être une certaine quantité s'en trouve absorbée dans la massse. On pourrait faire deux suppositions, à savoir: la quantité absolue de l'acide carbonique est constante, c'est à dire, $P' + \xi =$ constante, ou la quantité absolue de l'acide augmente proportionnellement au volume, c'est-à-dire $\frac{P' + \xi}{V} =$ constante. Dans les expériences de *M. Scheerer* la valeur de P a été constante et on ne saurait décider quelle hypothèse est la plus probable; car en introduisant les valeurs de p, q, p' et q' et en faisant $Q' = 0$ et $P = 3$, on trouvera pour les deux hypothèses:

$$Q = \xi \cdot \frac{A - B\xi}{3 - C\xi} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$$

En effet les constantes A, B et C sont des fonctions différentes de k, k', β et δ dans les deux cas; mais les expériences ne sont pas assez nombreuses pour qu'on puisse entrer dans l'étude de ces coefficients. Dans le cas où nous supposerons $\frac{P' + \xi}{V} =$ constante, il faut introduire le volume V que nous posons $= \lambda P + \mu Q$, où λ et μ désignent les volumes moléculaires de l'acide silicique et du carbonate de soude.

[1] Ann. der Chemie und Pharmacie. Bd. CXVI.

Série nº 1.

3 molécules d'acide silicique + Q molécules de carbonate de soude.

Q. carbonate de soude.	Valeurs de ξ observées.	calculées.
1	1,00	1,00
1,5	1,50	1,37
2	1,89	1,64
3	2,07	2,10
4	2,31	2,31
5	2,44	2,43
6	2,52	2,51
7	2,59	2,58
8	2,63	2,63
9	2,67	2,67
10	2,71	2,71
15	2,79	2,78
25	2,86	2,85
35	2,895	2,86
50	2,96	2,88

Ici on a:
$A = 2,854$
$B = 0,75$
$C = 1,0282.$
Ces coefficients ont été calculés par l'interpolation graphique et nous ne prétendons pas qu'ils soient d'une complete exactitude.

M. Scheerer a aussi étudié l'action de l'acide silicique sur le carbonate de potasse; on peut calculer cette série de la même manière, en posant B = le carbonate de potasse et B′ = le silicate de potasse que nous écrivons $Si\,K_2\,O_2$; mais le nombre d'essais est trop petit pour que les coefficients se déterminent assez exactement et nous omettons donc le calcul.

§ 5.

Action des acides sur les métaux. Pour déterminer les coefficients d'affinité et d'action dans la réaction entre un acide et un métal, nous allons appliquer la formule (10) (voir page 10), qui donne la vitesse comme fonction des forces d'affinité. On a:

$$v = \varphi\,T,$$

ou v désigne la vitesse, T la force totale et φ le coefficient de vitesse. Il est évident que φ est proportionelle à la surface du métal; cette surface étant constante, on pourrait l'introduire dans la formule comme une nouvelle constante inconnue. Cependant les expériences montrent que la vitesse varie avec le temps dans chaque expérience, ce qui est dû à la variation de la surface (voir page 23). Néanmoins on peut comparer les diverses expériences; nous établissons l'hypothèse *que la variation de la surface ne dépend que de la quantité décomposée du métal et qu'elle est indépendante de la nature et de la quantité de l'acide et des autres conditions.* En partant de cette hypothèse, que nous allons démontrer tout de suite, on trouvera les expériences comparables; au lieu de la surface variable on s'imagine une surface constante dont la vitesse est égale à la vitesse moyenne de l'expérience. Si l'on connaissait la loi de la variation de la surface, il serait facile de calculer la surface constante; en désignant la quantité de métal décomposée par x, la surface variable par f(x), et la surface constante par S, on aura:

$$\frac{1}{S} = \int_0^1 \frac{dx}{f(x)}.$$

Nous n'entrons pas dans l'étude de la fonction f(x), mais nous introduisons dans les formules la surface constante S comme une constante inconnue. Nous avons déjà discuté les actions mécaniques qui peuvent influer sur la réaction (voir page 23), et nous sommes donc obligés de choisir les expériences où la solution est assez dilatée et où le sel formé pendant la réaction est assez soluble pour qu'il n'influe pas sensiblement sur la vitesse. Regardons donc une solution où le titre de l'acide est égal à q; à la fin de la réaction ce titre est diminué et égal à $q - \varepsilon$, et en même temps on a un sel dont la quantité est désignée par σ. Pour un temps quelconque t où la quantité de métal décomposée est égale à x, le titre de l'acide est égal à $q - \frac{x}{100}\varepsilon$ et la quantité du sel formé $\frac{x}{100}\sigma$. Ici x, qui est égale à la quantité de l'hydrogène dégagé, est exprimée en centièmes. Pour la vitesse moyenne le titre $= q - \frac{1}{2}\varepsilon$ et la quantité du sel $= \frac{1}{2}\sigma$.

Maintenant pour démontrer notre hypothèse il suffit de montrer que le rapport entre deux vitesses quelconques est constant pour toutes les expériences. Car en désignant la vitesse pour l'unité de la surface par h et la grandeur de la surface par f(x), on aura la vitesse pour le temps t, auquel correspond la valeur de x, $v = h\, f(x)$, et dans la même solution pour le temps t', auquel correspond x', on aura la vitesse $v' = h\, f(x')$. Par conséquent, le rapport $\frac{v}{v'} = \frac{f(x')}{f(x)}$ est une fonction de x et constant pour toutes les expériences; il est évident que nous en exceptons les expériences où l'insolubilité préside. Cependant nous avons supposé que le titre de l'acide et toutes les autres conditions sont égales pour les deux temps t et t'; mais cette supposition n'a pas généralement lieu, comme nous venons de le développer. Pour faciliter le calcul nous choisissons donc *les deux vitesses* qui se trouvent dans les mêmes conditions, a savoir: *la vitesse moyenne et la vitesse qui correspond à $x = 50$.* Pour ces deux vitesses le titre de l'acide $= q - \frac{1}{2}\varepsilon$ et la quantité du sel formé $= \frac{1}{2}\sigma$. Une autre circonstance qui sert à vérifier notre hypothèse est que *la vitesse maximum* a lieu pour la même valeur de x dans toutes les expériences, à savoir: pour $x = 55$ environ, et que le rapport entre la vitesse maximum et la vitesse moyenne est sensiblement constant. Dans le tableau suivant nous avons groupé les différentes séries; le rapport est sensiblement constant et les divergences sont faciles à expliquer en remarquant que le temps final T est très difficile à préciser. La vitesse moyenne étant égale à $\frac{100}{T}$, on trouvera le rapport $\frac{v}{V} = \frac{v \cdot T}{100}$, où v = la vitesse pour $x = 50$.

Zinc + acide chlorhydrique à 18°.

n°.	vitesse pour x = 50.	temps final.	rapport.	titre de l'acide.
1	4,0	45	1,80	4,76
2	8.3	22.5	1.87	7,11
3a	17.2	12,7	2,18	9,54
3b	16,9	12,9	2,18	9,54
3c	16,4	13,0	2,13	9,54
4	36,4	5,7	2.07	14,28
5	129	1,5	1,94	28,45
			Moyenne = 2,02.	

Zinc + acide sulfurique à 18°.

n°.	vitesse pour x = 50.	temps final.	rapport.	titre de l'acide.
11a	8,8	22,5	1,98	20,00
11b	9,2	22	2,02	20,00
12a	3,8	52	1,98	9,46
13	1,6	121	1,94	4,72
14	0,54	380	2,06	1,89
			Moyenne = 2,00.	

Zinc + acide sulfurique à 35°.

24	15	13,5	2,03	20.00
25	5,5	39	2,15	9,40
			Moyenne = 2,09.	

En regardant les séries avec des solutions concentrées ou aux températures basses, on trouvera que ce rapport varie et que *la vitesse maximum* s'est avancée à une valeur de x au-dessous de 55, ce qui montre l'influence de l'insolubitilé du sel formé.

Quand on veut comparer des filets divers du même métal, on doit, d'après notre hypothèse, trouver constant le rapport entre les vitesses moyennes, pourvu que le titre de l'acide et les autres conditions soient les mêmes pour les divers filets. C'est ce qui a lieu au moins approximativement et les divergences sont dues à ce que le titre moyen de l'acide et les quantités du sel formé ont été différents dans nos expériences. La vitesse moyenne étant égale à $\frac{100}{T}$, on trouvera le rapport entre les vitesses moyennes V et V':

$$\frac{V}{V'} = \frac{T'}{T}.$$

Acide chlorhydrique + zincs divers.

(Zincs n° a, n° b, n° c et n° d).

titre de l'acide.	Temps final Ta.	Tb.	Tc.	Td.	Rapport $\frac{Tb}{Ta}$	$\frac{Td}{Tc}$	$\frac{Td}{Ta}$
28,1	1,5	0,75	1,35	2,3	0,50	1,70	1,53
14,28	5,6	3,15	4,9	7,4	0,56	1,51	1,32
9,54	13,0	7,0	9,9	15,7	0,54	1,59	1,21
5,72	33,0	15,65	21,65	35,3	0,48	1,63	1,07
1,76	13,8	22,6	28,1	19,7	0,52	1,75	1,13
				Moyenne =	0,52	1,64	1,25

Acide sulfurique + plomb.

Densité de l'acide.	Quantité du plomb décomposé x_1.	x_2.	x_3.	Rapport $\frac{x_2}{x_1}$	$\frac{x_3}{x_1}$	$\frac{x_3}{x_2}$
1,842	0,605	0,4025	0,2030	0,66	0,34	0,50
1,705	0,059[1]	0,0495	0,0250	0,84[1]	0,42[1]	0,51
1,600	0,0485	0,0310	0,0155	0,64	0,32	0,50
1,526	0,0205	0,0130	0,0065	0,63	0,32	0,50

Le dernier tableau renferme les expériences de *M. M. Calvert et Johnson*[2] sur l'influence des plombs divers; x_1, x_2 et x_3 désignent les quantités de plomb décomposées au bout de 10 jours par l'action de 50^{cc} d'acide sulfurique sur une surface de 30 centimètres carrés; x_1 correspond au plomb pur, x_2 au plomb de Virginie et x_3 au plomb ordinaire

Nous croyons que les tableaux mentionnés suffisent pour confirmer la probabilité de notre hypothèse et nous allons discuter notre formule fondamentale:

$$V = \varphi T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1).$$

La force totale T dépend des corps agissants; même dans le système le plus simple on a des corps étrangers, à savoir: l'eau et le sel formé. Désignons la masse active du métal par p, celle de l'acide par q, celle de l'eau par N et celle du sel par r, et les coefficients d'action par a, b, c, d et e, et le coefficient d'affinité par k, on aura la force totale:

$$T = kpq + aqN + bqr + cpN + dpr + erN \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2).$$

Pour faciliter le calcul nous négligeons l'action du sel et en posant $r = o$, on trouvera:

$$T = kpq + aqN + cpN \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3).$$

Le coefficient c est probablement très petit et pour simplifier la formule nous posons $c = o$. En substituant la valeur de T dans l'équation (1), on aura:

$$V = \varphi\,(kpq + aqN) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4).$$

La valeur de p est constante pour le même métal et en posant $\varphi kp = K$ et $\varphi a = \alpha$, on aura:

$$V = K\,q + \alpha qN \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5).$$

D'après la définition de la masse active, il est évident que le titre moyen de l'acide et la quantité de l'eau en 100^{cc} désignent la masse active en centièmes. Pour déterminer la quantité de l'eau N dans une solution, il faut connaitre la densité D. Car, en désignant par q, q_1 q_2 etc. les titres de l'acide et des autres substances, on a la quantité d'eau en 100^{cc}.

$$N = 100\,D - q - q_1 - q_2 - \cdots$$

Maintenant, les valeurs de la densité ne sont pas assez exactes dans nos expériences et pour pouvoir comparer les divers essais nous corrigeons les valeurs de la densité en les calculant par une formule d'interpolation[3]. Ainsi, pour une solution renfermant de l'acide et de l'eau, on a:

$$D = \frac{1 + aq}{1 + a'q},$$

où a et a' sont des constantes et q désigne le titre de l'acide; il en est de même pour une solution renfermant un sel et de l'eau:

(1) Probablement une erreur dans le nombre 0,059.
(2) Erdmanns Journal, 1864.
(3) Voir M. C. M. Guldberg, Sur la densité des mélanges. Forhandlinger ved de skandinaviske Naturforskeres ottende Møde, 1861.

$$D = \frac{1 + a_1 q_1}{1 + a'_1 q_1}.$$

où q_1 = le titre du sel. Maintenant pour une solution renfermant l'acide, le sel et l'eau, on a :

$$D = \frac{1 + aq + a_1 q_1}{1 + a'q + a'_1 q_1}$$

et ainsi de suite pour un système quelconque de corps.

Dans le tableau suivant nous avons disposé les coefficients a et a' pour les corps divers à 18° et pour des solutions dilatées. Quant aux densités aux températures plus élevées, nous avons trouvé pour l'acide chlorhydrique les formules suivantes, où D_0 = la densité à 0°, D_{18} = la densité à 18° et D_{35} = la densité à 35° et ces densités toujours relatives à l'eau à 18°.

$$D_0 = 1{,}05\ D_{18} - 0{,}018 \text{ et } D_{35} = 0{,}9569\ D_{18} + 0{,}04.$$

Tableau des coefficients a et a' pour des solutions dilatées à 18°.

Noms du corps	a centièmes.	a' centièmes.
acide sulfurique	0.66	0.00
sulfate de zinc	2,19	1.11
sulfate de magnésie	2,46	1,37
sulfate de magnésie + 7 H_2O . . .	1.20	$\frac{2}{3}$
sulfate de soude	1,29	0,50
acide chlorhydrique	1,00	0,50
chlorure de zinc	2,91	2,00
chlorure de magnésium	0,73	0.00
chlorure de sodium	0.67	0,00
chlorure d'ammonium	2,93	2,50
chlorure de calcium + H_2O	0,95	0,20
chlorure d'aluminium	0,214	0,00
acide acétique	0,15	0,00
acétate de magnésie	0,57	0.00
acétate de soude + 3 H_2O	1,00	$\frac{2}{3}$
alcool	— 0,071	$\frac{1}{6}$

Enfin, nous donnons un tableau de la quantité du sel formé σ et de la quantité de l'acide décomposé ε par 100mm des métaux divers. A l'aide de ce tableau on calculera le titre moyen de l'acide, à savoir: $q - \frac{1}{2}\varepsilon$ pour le volume total = 100cc, $q - \varepsilon$ pour le volume total = 50cc et $q - \frac{1}{5}\varepsilon$ pour le volume total = 250cc.

100mm du	ε. acide chlorhydrique.	ε. acide sulfurique.	σ. chlorure.	σ. sulfate.
zinc n° a . .	0,679	0,912	1,266	1,500
zinc n° b . .	0,136	0,183	0,254	0,300
magnésium n° a	0,150	0,201	0,195	0,246
magnésium n° b	0,183	0,246	0,238	0,301
aluminium n° a	0,821		1,000	
aluminium n° b	0,332		0,405	

Influence de la quantité de l'acide.

Formule approximative: $V = K q + \alpha q N.$

R = le rapport entre les vitesses du métal n⁰ b et du métal n⁰ a.

Tableau des coefficients K, α et R.

Nom des corps	K.	$-\alpha$.	$-\frac{\alpha}{K}$	$R = \frac{Vb}{Va}$.
zinc n⁰ b + acide chlorhydrique . .	23,958	0,236	0,009851	1,86
zinc n⁰ b + acide sulfurique . . .	4,76	0.0444	0,009328	1,86
magnésium n⁰ b + acide chlorhydrique	447,25	4,46	0,009972	0,861
magnésium n⁰ b + acide sulfurique .	348,0	3,465	0.009957	0,861
aluminium n⁰ b + acide chlorhydrique	7,383	0.0735	0,009955	1,35

Série n° 1.

Zinc n⁰ a + acide chlorhydrique.

		Valeurs de T	
q.	N.	observées.	calculées.
28,31	84,04	1.5	1.6
14.14	92.50	5,6	6.2
9.40	95,10	13,0	13.1
7,49	96,12	18.7	19.5
7.00	96.38	22.1	22,0
4.62	97,62	43.8	44.3
2.705	98,62	118,8	101.3

Série n° 2.

Zinc n⁰ b + acide chlorhydrique.

		Valeurs de T	
q.	N.	observées.	calculées.
27.94	84,20	0.75	0.87
14.14	92.50	3,15	3,33
9,41	95.08	7,0	7,0
5.587	97,12	15,65	17.2
4,62	97,62	22.6	23.5
3,34	98.30	35.85	39.1
1.60	99,19	97,5	113.6
0,551	99.72	460	422

Série n° 3.

Zinc n⁰ b + acide sulfurique.

		Valeurs de T	
q.	N.	observées.	calculées.
10,14	96,45	20,7	20,2
7,43	97,47	29.5	31.6
4.45	98,48	51	58.8
2,94	98,99	81	94.3
0.84	99,70	370	362

Série n° 4.

Magnésium n⁰ a + acide chlorhydrique.

		Valeurs de T	
q.	N.	observées.	calculées.
5,69	97,05	1,04	1,1
2.76	98,60	1,08	4.2
2.201	98,90	6,9	6.4
1,367	99,30	13,25	14.6
1.092	99,46	23,0	21,8
0,808	99,60	27,1	35.3

Série n° 5.

Magnésium n° b + acide chlorhydrique.

q.	N.	Valeurs de T observées.	Valeurs de T calculées.
5.69	97,05	1.18	1,2
2.15	98,90	8.35	7.6
1,30	99,34	19.25	18.5
0,83	99,58	40.5	38,9
0,78	99,60	39.5	12.7
0.518	99,73	71	80,7

Série n° 6.

Magnésium n° a + acide sulfurique.

q.	N.	Valeurs de T observées.	Valeurs de T calculées.
3.68	98.75	7,5	4
1,79	99,38	20,75	13,6
0,85	99,70	48,25	10.6

Série n° 7.

Magnésium n° b + acide sulfurique.

q.	N.	Valeurs de T observées.	Valeurs de T calculées.
3.68	98,71	7.0	8.8
3,39	98.82	10.9	9.8
1,76	99,38	27,25	25.8
1.34	99,55	40	37.3
0,89	99,70	70	62.5
0.42	99,86	139	110.1

Les séries n°s 6 à 7 montrent que la *formule approximative* ne doit pas y être appliquée ; la cause en est probablement l'affinité du magnésium pour l'eau et la présence du sulfate de magnésie.

Série n° 8.

Aluminium n° a + acide chlorhydrique.

q.	N.	Valeus de T observées.	Valeus de T calculées.
28.29	84,1	4,0	4.0
14,12	92,5	15.9	16.2
8,28	95.7	54	45.9
5,54	97,15	104	98

Série n° 9.

Aluminium n° b + acide chlorhydrique

q.	N.	Valeurs de T observées.	Valeurs de T calculées.
28,01	84.2	2,9	3,0
14,21	92,5	11,9	12.1
9,47	95,05	29,2	26,7
5,65	97,1	70.9	71,9

Influence de la température.

Formule approximative: $V = Kq + \alpha qN$.

Tableau des coefficients K et α.

Acide chlorhydrique	K	— α	$-\frac{\alpha}{K}$
+ Zinc n° a à 0°	5,761	0,0559	0,009703
+ Zinc n° a à 18°	12,881	0,12688	0,009851
+ Zinc n° a à 35°	37,50	0,380	0,01013

Série n° 10.

Zinc n° a + acide chlorhydrique à 0°.

		Valeurs de T	
q.	N.	observées.	calculées.
28,51	84,99	3,4	3,5
11,21	92,84	12,75	12,3
9,43	95,37	23,9	24,6
7,02	96,48	41,4	38,8
4,63	97,92	72,5	75,2

Série n° 11.

Zinc + acide chlorhydrique à 35°.

		Valeurs de T	
q.	N.	observées.	calculées.
28,08	82,72	0,8	0,6
14,05	91,85	2,7	2,7
9,35	94,55	6,95	6,8
6,97	95,98	14,2	13,0
4,59	97,26	34,0	40,3

Influence d'un mélange de deux acides.

Designons par q et q′ les titres des deux acides et négligeons la présence des sels formés pendant la réaction, on aura la formule approximative:

$$V = \varphi\,(kpq + aqN + k'pq' + a'q'N + bqq') \quad \text{(6).}$$

ou en simplifiant:

$$V = Kq + \alpha qN + K'q' + \alpha' q'N + \beta qq' \quad \text{(7).}$$

Si l'on connait l'action de chaque acide quand il agit seul, et en désignant les vitesses de chaque acide tirées de la formule (5) par V_0 et V_0', on aura:

$$V = V_0 + V_0' + \beta qq' \quad \text{(8).}$$

Série n° 12.

Zinc + acide chlorhydrique + acide sulfurique.

q acide chlorhydrique.	q′ acide sulfurique.	N eau.	Valeurs de T observées.	Valeurs de T calculées.
		Zinc n° a.		
4,21	4,55	96,24	25,5^m	20,8^m
14,14	4,55	90,71	1,55	1,2
		Zinc n° b.		
5,6	1,8	96,48	13,3^m	12,0^m
4,48	1,8	97,07	16,6	16,3
3,36	1,8	97,66	23,3	22,5
2,24	1,8	98,24	36,4	32,3
		$\beta = 0,08$.		

Influence de corps étrangers.

Supposons que le corps étranger ne se décompose pas par l'acide libre et désignons par P le titre de ce corps; nous employons la formule (2) et en posant c = o, on aura:

$$V = \varphi\,(kpq + aqN + bqP + cPp + dPN) \quad \ldots \ldots \quad (9).$$

En désignant par V_0 la vitesse tirée de la formule (5), l'équation précédente s'écrit:

$$V = V_0 + \beta Pq + \gamma P + \delta PN \quad \ldots \ldots \quad (10).$$

Tableau des coefficients β, γ et δ.

Zinc n° a + acide chlorhydrique.

	— β.	γ.	— δ.
Chlorure de zinc	0,08	0,06	0.00
Chlorure d'ammonium	0,08	0,082	0,00
Alcool	0,1545	0,00	0.0003

Série n° 13.

Zinc n° a + acide chlorhydrique + chlorure de zinc.

q. acide chlorhyd.	P. chlorure de zinc.	N. eau.	Valeurs de T observées.	Valeurs de T calculées.
8,47	1,50	95,25	16,9	15,8
8,51	5,27	94,09	20,5	20,8
8,58	12,66	90,93	28,0	27,9
4,16	1,62	97,59	63,5	61,4
4,19	4,89	95,77	89	86,2
4,24	9,81	95,03	129	135

Série n° 14.

Zinc + acide chlorhydrique + alcool à 18°.

q. acide chlorh.	P. alcool.	N. eau.	Valeurs de T observées.	Valeurs de T calculées.
14,08	35,18	50,51	10,1	7,1
9,86	68,74	10,32	12,25	10,9
8.40	51,92	33,10	23	19,7
7,00	37,65	51,85	36,75	34,8
5,90	70,13	10,53	22	25,5
5,55	55,46	30,01	51,25	43,1

Série n° 15.

Zinc n° a + acide chlorhydrique + chlorure d'ammonium.

q. acide chlorh.	P. chlorure d'ammonium.	N. eau.	Valeurs de T observées.	Valeurs de T calculées.
8,45	4,04	92,73	14.25	14,2
8,45	11,98	86,54	11.25	11,1
8,11	9,66	88,63	13,2	12,9
14,53	11,57	82,89	6,3	4.6
4,99	3,98	94,76	31.25	33,1
4,99	12,31	88,54	20,7	23,2
2,74	4,86	95,45	67	69,4
2,73	13,69	88,93	39,6	40,3
2,73	20,08	83,79	27	29,3

Série n.° 16.

Zinc n° a + acide chlorhydrique + chlorure de zinc + chlorure d'ammonium.

q. acide chlorh.	P. chlor. de zinc.	P'. chlor. d'ammonium.	N. eau.	Valeurs de T observ.	Valeurs de T calcul.
7,57	1,34	11,25	84,67	12,6	12,5
7,63	4,73	17,90	79,75	13,5	11,1
3,78	1,48	11,85	89,09	32,0	33,3
3,77	4,41	12,89	86,94	36,0	32,6

Les valeurs de T dans la série n° 16 sont calculées à l'aide des séries n°s 13 et 15; car en écrivant la formule (10) $V = V_0 + \triangle V$ et en désignant par $\triangle V$ et $\triangle V'$ les deux valeurs qui correspondent aux séries n°s 13 et 15, on a la vitesse pour cette série $V = V_0 + \triangle V + \triangle V'$ en négligeant l'action mutuelle entre le chlorure d'ammonium et le chlorure de zinc.

Voilà les séries d'expériences auxquelles nous avons appliqué le calcul; nous croyons qu'elles suffisent pour montrer la probabilité de notre théorie; les divergences entre les valeurs observées et calculées sont dues à ce que nous avons négligé la présence des sels formés pendant la réaction et, dans plusieurs cas, quelques coefficients d'action qui probablement ne sont pas assez petits. Nous n'avons pas traité les expériences qui renferment l'acide acétique ou les acétates et en voici les raisons. L'acide acétique paraît dans ses actions très curieux, et les formules ne peuvent pas expliquer les phénomènes. D'abord, quand on regarde l'action d'un métal sur l'acide acétique, on voit que la vitesse a un maximum pour un titre déterminé; la vitesse diminue pour des acides plus concentrés et il est probable que la cause en est l'insolubilité du sel formé. Mais même pour la vitesse, correspondant aux acides dilatés, l'action est singulière. D'après la formule (5) on a $\frac{v}{q} = K + \alpha N$. Pour les autres acides on trouvera toujours le rapport $\frac{v}{q}$ décroissant avec l'augmentation de la quantité d'eau; pour l'acide acétique ce rapport augmente avec la quantité d'eau. Secondement, l'action d'un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique est très singulière, comme nous l'avons montré page 24. En appliquant les formules à ce système, on trouvera que le coefficient d'action pour l'acide acétique par rapport à l'eau varie avec le titre de l'acide chlorhydrique. Comment expliquer ces phénomènes? Est-ce que l'insolubilité en est la cause? Ou peut-être la formation *des groupes de molécules* en est-elle la vraie explication (voir page 11)?

En abordant ces études en 1861, nous avons pensé qu'on pourrait trouver des valeurs numériques pour la grandeur des forces chimiques. Nous avons également pensé qu'on pourrait trouver pour chaque élément et pour chaque combinaison chimique des nombres qui expriment leur affinité relative, comme les poids atomiques représentent leurs poids relatifs. Nous avons supposé que des expériences quantitatives choisies avec soin et faites dans les conditions où *l'état d'équilibre* entre les forces a lieu, pourraient nous conduire au but. Mais cette branche de la chimie n'a été que peu cultivée et nous avons été obligés de choisir des expériences par tâtonnement; ainsi nous avons fait un grand nombre d'expériences qui ne sont pas publiées dans ce mémoire, parcequ'elles ne montrent pas les phénomènes que nous voulons étudier. Cependant nous avons publié dans la deuxième partie plusieurs séries qui ne sont pas appliquées au calcul, pensant qu'elles pourraient se traiter plus tard, lorsqu'on aura recueilli assez d'éléments pour une discussion ultérieure. Quoique nous n'ayons pas résolu le problème des affinités chimiques, nous croyons avoir signalé une *théorie générale des réactions chimiques*, à savoir: la considération des réactions où *l'état d'équilibre a lieu* entre les forces opposées.

Nous avons cité des expériences qui démontrent cette théorie jusqu'aux valeurs numériques, et nous espérons que la voie indiquée par nous pourra servir à éclaircir *la théorie de la statique chimique.* Le but de notre mémoire a été de montrer d'abord que *notre théorie explique les phénomènes chimiques en général et, secondement, que les formules fondées sur la théorie s'accordent assez bien avec les expériences numériques.* Mais la détermination des *coefficients d'affinité* et l'étude de ces coefficients exigent un nombre d'expériences beaucoup plus grand que celui des expériences citées; ainsi nous ne sommes pas entrés dans la discussion de ces coefficients. Nous avons donc généralement employé des formules approximatives faciles à traiter, quoique l'accord entre les valeurs observées et calculées ne soit pas aussi parfait qu'on pourrait l'obtenir en ayant égard à toutes les forces agissantes.

Les recherches sur cette matière sont sans doute plus difficiles, plus longues et moins fécondes que les travaux qui occupent actuellement la plupart des chimistes, c'est-à-dire, la découverte de combinaisons nouvelles. Toutefois, selon nous, rien ne saurait plus rapidement élever la chimie au nombre des sciences vraiment exactes que précisément les recherches dont s'occupe cet ouvrage. Tous nos voeux se trouveraient accomplis si nous pouvions, par cet ouvrage, réussir à attirer l'attention sérieuse des chimistes sur une branche de la chimie indubitablement trop négligée depuis le commencement de ce siècle.
